RECHERCHES

SUR

LE SOUFRE,

Par M. BERTHELOT.

De tout temps l'étude du soufre a été pour les chimistes l'un des objets préférés de leurs expériences. Les propriétés physiques de ce corps, les composés variés auxquels il donne naissance, la facilité avec laquelle il s'unit aux autres substances, et peut être dégagé de nouveau de ses combinaisons, enfin les états divers sous lesquels il se présente, tout concourt à faire du soufre un être vraiment type. Depuis les alchimistes jusqu'à nos jours, chacun des résultats auxquels l'examen du soufre a conduit s'est presque toujours étendu à un grand nombre de phénomènes analogues, et a jeté une lumière nouvelle sur les théories générales de la chimie.

Les présentes recherches sont relatives aux états divers du soufre libre et au lien qui existe entre ces états et la nature des combinaisons sulfureuses dont ils peuvent dériver : ce dernier point est l'objet essentiel de mon travail.

Je rappellerai d'abord les faits connus relativement aux états du soufre : ce corps, en effet, malgré sa nature simple et son identité chimique, se présente sous des apparences très-diverses, suivant les conditions de sa préparation et

les influences auxquelles il a été soumis. Tantôt il s'offre à nous sous forme de cristaux octaédriques dérivés du prisme rhomboïdal droit, tantôt sous forme de prismes rhomboïdaux obliques (1); parfois il affecte l'état de soufre mou, plus ou moins liquide et élastique (2), souvent émulsionnable dans l'eau (3), quelquefois coloré d'une teinte rou-

---

(1) MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, t. XXIV, page 265 (1823). — PASTEUR, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 48 (1848). — CH. DEVILLE, même recueil, t. XXVI, page 117 (1848), et tome XXXIV, page 534 (1852). — PAYEN, *Comptes rendus*, tome XXXIV, pages 456, 508 (1852). — SCHEERER et MARCHAND, Rapport présenté le... 1842 par Berzelius, traduction française, page 32. — MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, page 125 (1856).

(2) BAUMÉ, *Chymie expérimentale*, tome I, page 239 (1773). — FOURCROY, *Système des connaissances chimiques*, tome I, page 199 (an IX), pensait que le soufre mou renferme de l'oxygène; c'est une erreur. — THOMSON, cité par Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 192 (1821). — Les principaux travaux modernes relatifs au soufre mou préparé sous l'influence de la chaleur seront cités plus loin.

Soufre mou préparé par voie humide, SELMI, *Annuaire* de Millon pour 1846, p. 48. — LECONTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. XXI, page 181 (1847). — MUNSTER, *Jahr. von Liebig für* 1851, page 316. — SELMI et MISSACHI, *Jahr. von Liebig für* 1855, page 302. *Voyez* aussi BERTHOLLET, *Annales de Chimie*, tome XXV, page 248 (1798); VOGEL, *Journal de Pharmacie*, tome I, page 513 (1815), et tome XXI, page 322 (1835).

Sur les rapports qui existent entre les soufres octaédrique, prismatique et mou, FRANKENHEIM, dans le Rapport annuel présenté le... 1840 par Berzelius, traduction française, page 5. — SCHEERER et MARCHAND, *loco citato*. — BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome I, page 169 (1845).

(3) Sur le lait de soufre, STAHL, *Fundamenta Chymiæ*, pars III, page 360, Norimbergiæ (1747). — WACKENRODER et divers dans Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 604 (1843) et *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, tome XX, page 148 (1847). — SELMI et SOBRERO, *Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, tome XXVIII, page 213 (1850); *Journal de Pharmacie*, tome XXI, page 418 (1852).

Quelques chimistes ont pensé que le soufre émulsionnable était un hydrate, mais à tort. BERZELIUS *Jahresb. für* 1825, tome VI, page 83. — GMELIN, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 604 (1843).

H. Rose distingue avec raison le soufre blanc laiteux des polysulfures, lequel retient de l'hydrogène sulfuré, du soufre jaune laiteux des hyposulfites, Rapport annuel présenté le... 1840 par Berzelius, traduction française, page 29.

geâtre ou verdâtre (1) ; enfin on peut l'obtenir soit sous forme utriculaire (2), soit comme une matière amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone (3).

Ces divers états peuvent être produits sous l'influence d'une haute température, suivie d'un refroidissement plus ou moins brusque ; le soufre dégagé par les réactifs de ses combinaisons peut affecter cette même diversité de propriétés.

Parmi ces états si dissemblables et dont la variété est presque infinie, existe-t-il certains états fondamentaux, certains états stables auxquels tous les autres doivent être ramenés? Ces états, s'ils existent, présentent-ils quelque relation constante avec la nature des combinaisons dont on peut dégager le soufre? C'est ce que j'ai cherché à déterminer par l'expérience.

---

(1) Frankenheim, *loco citato* — Ch. Deville, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 117 (1848).— Magnus, *Jahr. von Liebig für* 1854, page 303; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 194 (1856); *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CI, page 60 (1857).

Influence des matières étrangères sur la coloration du soufre, Gmelin, *Handbuch der Chemie*, tome I, page 602 (1843); Horsford, *Jahr. von Liebig für* 1850, page 262; et surtout Mitscherlich, Journal d'Erdmann, 1856, no 6, page 369.

Soufre rouge des trithionates, Fordos et Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXII, page 385 (1851).

(2) Brame, *Comptes rendus*, tome XXI, page 951 (1846); tome XXXIII, pages 538, 579 (1851); tome XXXVII, page 334 (1853); Journal *l'Institut* pour 1851, pages 394, 421, etc. — Ch. Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 100 (1856).

(3) La découverte de cet état du soufre est due à M. Ch. Deville, *Comptes rendus*, tome XXVI, page 117 (1848); tome XXXIV, pages 534, 561 (1852); *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, page 94 (1856). Il a remarqué sa transformation en soufre cristallisable sous l'influence d'une température de 100 degrés, sa solubilité dans l'alcool, etc. — Schroetter, *Jahr. von Liebig für* 1848, page 366. — Magnus, *loco citato*.

Soufre insoluble préparé par voie humide, Fordos et Gélis, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXII, page 385 (1851). Ce travail a été le point de départ du présent Mémoire.

I. — *États du soufre.*

Entre tous les états du soufre, j'ai été conduit à distinguer deux états essentiels, limites stables auxquelles tous les autres peuvent être réduits, à savoir le soufre octaédrique ou soufre électronégatif, jouant le rôle d'élément comburant, et le soufre électropositif ou soufre combustible, amorphe en général et insoluble dans les dissolvants proprement dits. L'étude de ces deux états simplifie celle des combinaisons sulfureuses et la réduit à une opposition fondamentale. S'ils n'existent pas seuls, du moins tous les autres, dont le détail varie presque à l'infini, sont des états intermédiaires et transitoires : ils peuvent être ramenés à ces deux états principaux d'une manière non douteuse.

En effet, au soufre octaédrique se rattachent deux états moins stables : le soufre prismatique et le soufre mou et émulsionnable des polysulfures, tous deux transformables spontanément en soufre octaédrique sous la seule influence du temps. Rappelons ici que le soufre octaédrique peut demeurer liquide à la température ordinaire par suite d'une fusion récente ou de l'évaporation de ses dissolvants. Toutes ces variétés sont solubles dans le sulfure de carbone.

Le soufre électropositif peut être obtenu en mettant à nu le soufre de ses combinaisons oxygénées, chlorurées, bromurées, etc. Le soufre du chlorure et du bromure forme l'état limite le plus stable. Il est amorphe et insoluble dans les dissolvants proprement dits (eau, alcool, éther, sulfure de carbone, etc.)

Au soufre électropositif se rattachent un grand nombre de variétés plus ou moins distinctes que je crois pouvoir réduire à trois principales, toutes trois amorphes, mais moins stables que celle qui précède, à savoir le soufre mou

des hyposulfites, le soufre insoluble obtenu en épuisant la fleur de soufre par l'alcool et par le sulfure de carbone, et le soufre insoluble obtenu en épuisant par le sulfure de carbone le soufre mou obtenu sous l'influence de la chaleur.

La couleur de ces soufres divers peut être comprise entre le jaune citron et le rouge foncé ; elle dépend des circonstances de leur production et souvent, sinon toujours, de quelques traces de matières étrangères (composés organiques, iode, brome, sulfures métalliques, etc.) dont le soufre prend la teinte avec une extrême facilité (1).

Souvent ces variétés, au moment où elles prennent naissance, présentent une mollesse, une viscosité, une ducti-

---

(1) On pourra juger des couleurs que présente le soufre par les résultats suivants que M. Chevreul a bien voulu déterminer :

Soufre octaédrique	3 jaune $^1/_3$, ton 5.
Soufres insolubles dans le sulfure de carbone :	
Soufre extrait du soufre mou préparé par la chaleur	2 jaune $^1/_{10}$, ton 4.
Soufre extrait du soufre mou préparé par la chaleur, en opérant dans une atmosphère d'acide carbonique	5 orangé jaune, ton 4
Soufre de la fleur de soufre traitée par l'alcool et par le sulfure de carbone	3 jaune, ton 2.
Soufre de l'hyposulfite de soude décomposé par l'acide chlorhydrique ; devenu dur	3 jaune, ton 4.
Soufre obtenu en décomposant le tétrathionate de soude par l'acide azotique	2 orangé $^1/_{10}$, ton 5.
Soufre obtenu en décomposant le polysulfure d'hydrogène par l'acide azotique fumant	1 jaune, ton 4.
Soufre du chlorure de soufre décomposé par l'eau.	2 jaune, ton 5.
Soufre du chlorosulfure de carbone décomposé par la soude, etc	1 jaune, ton 2.
Soufre du bromure de soufre décomposé par l'eau, présente deux colorations distinctes dans le même échantillon	(a) jaune, ton 5. (b) 5 orangé jaune, ton 6.

Le sens de ces diverses désignations se trouve défini dans l'ouvrage suivant : *Exposé d'un moyen de définir et de nommer les couleurs d'après une méthode précise et expérimentale,* par M. E. Chevreul.

lité plus ou moins prononcées et une certaine solubilité dans le sulfure de carbone. Une fois ramenées à l'état solide, elles possèdent deux caractères communs : l'absence de toute forme cristalline et l'insolubilité dans le sulfure de carbone. Ces propriétés négatives, très-précieuses pour les distinguer et pour les isoler des variétés solubles, ne suffisent plus quand il s'agit de spécifier et de séparer les unes des autres les variétés insolubles. Mais on atteint ce résultat en tirant parti de leur inégale stabilité ; elle permet de les distinguer assez nettement, et conduit même à regarder le soufre insoluble produit dans certaines conditions comme un mélange de plusieurs variétés aussi différentes entre elles que le soufre prismatique et le soufre octaédrique.

En effet, ces variétés se distinguent les unes des autres par la facilité plus ou moins grande avec laquelle elles se transforment en soufre soluble et cristallisable, tant sous l'influence d'une température de 100 degrés, qu'au contact de divers corps, tels que les alcalis et leurs sulfures, l'hydrogène sulfuré et l'alcool. On peut d'ailleurs les ramener toutes à la variété insoluble la plus stable au contact de certains corps doués de propriétés électronégatives très-prononcées.

Je vais résumer ici les caractères de ces variétés.

1. *Soufre électropositif proprement dit.*

Je prendrai comme type le soufre isolé du chlorure du soufre par l'action de l'eau et purifié par le sulfure de carbone. C'est une matière jaune ou jaune-orangé, pulvérulente, amorphe, douée d'une certaine cohésion. Elle est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, et probablement dans tous les dissolvants proprement dits. Si l'on réussit à la dissoudre, c'est en la transformant. Cette matière peut être changée en soufre soluble et cristallisable, soit par l'action de la chaleur, soit au contact de certains corps.

Chauffée à 300 degrés dans un bain d'huile, puis refroidie très-lentement, ou soumise à deux ou trois sublimations successives, elle devient entièrement soluble dans le sulfure de carbone. Fondue ou sublimée rapidement, puis refroidie à l'air libre, elle ne devient que partiellement soluble dans le sulfure de carbone. Maintenue à 100 degrés pendant huit à dix heures, elle demeure en grande partie insoluble.

Si on la fait bouillir avec de l'alcool absolu pendant un quart d'heure, elle ne s'y dissout pas sensiblement et ne devient pas soluble dans le sulfure de carbone. Maintenue pendant huit jours sous une couche d'alcool froid, elle n'éprouve aucune modification appréciable. L'acide acétique cristallisable ne l'altère pas à froid. La digestion du soufre électropositif avec une solution chaude d'hyposulfate de baryte ou de bisulfite de potasse (lequel en dissout une partie) n'exerce pas d'autre influence que celle de la température.

Le contact d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré prolongé pendant trois jours, transforme une portion de cette matière en soufre soluble dans le sulfure de carbone : mais une grande partie demeure inaltérée. Dans les mêmes conditions, le polysulfure d'hydrogène ne la transforme pas, du moins en totalité.

Le sulfure de sodium, par un contact de huit jours, en dissout une partie, et change le reste en soufre soluble et cristallisable. Une solution aqueuse d'ammoniaque ou de potasse, par un contact de trois jours, blanchit le soufre électropositif, en dissout une partie et rend le reste, à une trace près, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable.

Le soufre électropositif se dissout assez rapidement dans une solution de bisulfite de potasse, laquelle agit à peine sur le soufre octaédrique pulvérulent. Au contraire, il paraît s'unir à froid avec le mercure plus difficilement que le soufre octaédrique.

Le soufre produit sous l'influence de l'acide nitrique fumant présente les mêmes caractères que le précédent.

Celui que l'on isole des composés oxygénés du soufre possède une couleur variable depuis le jaune pur jusqu'au rouge kermès : sa stabilité dépend des circonstances dans lesquelles il a été mis à nu : elle est en général comprise entre celle de l'état limite qui précède et celle du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre. Quelle que soit sa stabilité, il peut être ramené à l'état limite par le contact du chlorure de soufre et de quelques autres corps, comme il sera dit plus loin.

2. *Soufre mou des hyposulfites.*

L'hyposulfite de soude décomposé convenablement par l'acide chlorhydrique concentré peut fournir un mélange de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, et de soufre mou soluble dans ce même dissolvant. Cette solution possède une couleur jaune beaucoup plus prononcée que celle du soufre octaédrique ; elle semble présenter les phénomènes de la diffusion épipolique. Si on l'évapore spontanément, on obtient de nouveau un mélange de soufre insoluble et de soufre mou soluble dans le sulfure de carbone. En réitérant cinq ou six fois ces opérations, on sépare finalement presque tout le soufre sous forme insoluble.

Ce soufre ainsi devenu insoluble conserve d'abord une certaine mollesse, puis il durcit complétement, surtout si on le pétrit à l'aide d'une baguette de verre. L'influence du temps suffit même pour durcir le soufre mou sans l'intervention d'aucun dissolvant. Après durcissement, il renferme d'ordinaire un peu de soufre soluble et cristallisable, régénéré au moment de la transformation.

Le soufre mou des hyposulfites est le plus souvent d'un jaune pur, parfois rougeâtre ou même verdâtre.

Le soufre des composés thioniques peut se présenter avec des caractères analogues à celui des hyposulfites. Je rappellerai qu'il en est de même de l'une des variétés de soufre rouge obtenues par M. Magnus sous l'influence de la chaleur.

D'après ces faits, il existe une variété de soufre mou insoluble et deux variétés de soufre mou solubles dans le sulfure de carbone. Ces deux dernières sont le soufre mou des polysulfures, qui se transforme spontanément en soufre soluble octaédrique, et le soufre mou des hyposulfites, qui se transforme spontanément en soufre amorphe et insoluble (1). Ces diverses variétés sont très-émulsionnables au sein des liquides où elles prennent naissance. Souvent même elles communiquent à leur solution sulfocarbonique une certaine opalescence qui disparaît par la filtration.

Le soufre mou obtenu sous l'influence de la chaleur dans les conditions ordinaires, celui auquel donne naissance un mélange de polysulfure et d'hyposulfite (produit de l'action des alcalis sur le soufre), peuvent être regardés comme un mélange des deux variétés de soufre mou solubles; car le soufre obtenu dans les deux cas peut être séparé par les dissolvants en soufre soluble et cristallisable, extrêmement abondant, et en soufre amorphe et insoluble. On reproduit artificiellement un tel mélange en dissolvant ensemble les deux soufres mous dans le sulfure de carbone. Des observations de M. Ch. Deville, on peut induire que le soufre prismatique, cristallisé par fusion ou dans le sulfure de carbone, renferme une petite quantité de ce même soufre mou susceptible de devenir insoluble spontanément. J'ai remarqué que le soufre octaédrique lui-même, en apparence parfaitement pur, extrait du soufre en canons et cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone, peut retenir des traces de soufre mou, lequel devient insoluble au bout de quelques jours.

L'étude du soufre insoluble qui résulte du soufre mou des hyposulfites donne lieu à une remarque assez impor-

---

(1) On peut distinguer encore la variété suivante de soufre mou, laquelle doit peut-être ses propriétés à un peu d'alcool retenu. Si l'on fait bouillir avec de l'alcool le soufre des hyposulfites, après son durcissement, et si l'on traite ensuite le produit par le sulfure de carbone, il arrive souvent que celui-ci abandonne un soufre liquide, lequel ne devient jamais insoluble dans le sulfure de carbone. Au bout de plusieurs jours seulement, il finit par durcir et devenir cristallisable.

tante, relative aux actions de contact déjà indiquées plus haut. Elle permet de vérifier que la transformation produite par les alcalis et par divers autres corps s'opère seulement au contact des agents employés, et non par propagation du mouvement moléculaire. Il suffit de préparer avec le soufre encore mou, mais déjà insoluble, un fragment arrondi de quelques millimètres de diamètre, et de le mettre en contact, soit avec les alcalis, soit avec les autres agents : sa surface seule est transformée en soufre soluble dans le sulfure de carbone; le centre demeure insoluble, sans acquérir d'ailleurs ni une stabilité plus grande, ni une stabilité moindre que celle qu'il possédait avant l'opération.

3. *Soufre insoluble de la fleur de soufre.*

On l'obtient en épuisant la fleur de soufre tour à tour par le sulfure de carbone et par l'alcool (1). Ce soufre est jaune-citron, insoluble dans l'alcool et le sulfure de carbone. Il paraît affecter dans certains cas la forme utriculaire. Il présente des caractères analogues à ceux du soufre électropositif proprement dit; mais il résiste moins longtemps, soit à l'influence de la chaleur, soit à celle des agents modificateurs. Ce soufre possède les caractères essentiels du soufre rouge de M. Magnus, à la couleur près.

Chauffé à 300 degrés et refroidi très-lentement, il se change entièrement en soufre soluble. Fondu rapidement, il ne se transforme qu'en partie en soufre soluble. Mais si on le maintient à 100 degrés pendant huit à dix heures, il devient entièrement soluble. D'après une expérience de M. Ch. Deville, cette variété, maintenue pendant quatre ans au contact du sulfure de carbone, commencerait à s'y dissoudre en se transformant.

L'alcool ne l'altère pas sensiblement, durant une ébullition d'un quart d'heure. Mais, au contact de l'alcool froid durant trois jours, une portion notable devient soluble dans

(1) Je dois à l'obligeance de M. Charles Deville un échantillon de cette variété qui a servi à plusieurs de mes expériences.

le sulfure de carbone. L'acide acétique ne l'altère pas à froid. Si on le fait digérer à chaud avec une solution saline neutre, une portion se transforme en soufre soluble, et la portion non transformée possède exactement la même stabilité que le soufre primitif. L'hydrogène sulfuré par un contact de trois jours le change presque entièrement en soufre soluble. Le polysulfure d'hydrogène est bien moins actif.

Un contact de trois jours, soit avec la potasse, soit avec le sulfure de sodium, le rend entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

Enfin ce soufre, d'après M. Favre (1), est plus rapidement attaqué par l'acide hypochloreux que le soufre octaédrique; il dégage en s'oxydant un peu moins de chaleur.

4. *Soufre insoluble extrait du soufre mou préparé par la chaleur.*

On l'obtient en versant dans l'eau froide le soufre chauffé au-dessus de 170 degrés, et en épuisant le produit par le sulfure de carbone. Sa formation, dans les conditions ordinaires, est accompagnée d'une combustion partielle; mais les deux phénomènes sont indépendants l'un de l'autre, car j'ai obtenu cette même variété, avec tous ses caractères, en effectuant toute la préparation, y compris la trempe, dans une atmosphère d'acide carbonique.

Sa couleur varie depuis le jaune citron jusqu'au rouge plus ou moins foncé : d'après Mitscherlich, elle paraît dépendre surtout de la décomposition par le feu de traces de matières organiques mélangées avec le soufre.

Cette variété est la moins stable de toutes. Elle renferme en général quelques traces de soufre insoluble un peu plus stable, identique à celui de la fleur de soufre.

Voici les caractères de cette variété :

Elle peut se conserver sans altération pendant plusieurs années. Toutefois une portion sensible est déjà redevenue

---

(1) *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIV, pages 343, 344 (1853).

soluble et cristallisable au bout d'une année. Fondue rapidement, puis refroidie, elle ne devient pas entièrement soluble dans le sulfure de carbone; mais elle le devient, si on la chauffe à 300 degrés, et si on la soumet à un refroidissement très-lent. Maintenue à 100 degrés pendant une heure ou deux, elle devient entièrement soluble : la présence de l'eau, des acides chlorhydrique, acétique concentrés, n'empêche pas cette transformation. Si on l'arrête avant qu'elle soit totale, la portion demeurée insoluble conserve exactement la même stabilité que le soufre primitif. La digestion à chaud avec des solutions d'hyposulfate de baryte et de bisulfite de potasse donne lieu à une remarque analogue.

Si l'on fait bouillir ce soufre avec de l'alcool, on peut parvenir à l'y dissoudre entièrement, comme l'a observé M. Ch. Deville; j'ai même reconnu qu'il suffit de faire bouillir ce soufre avec un peu d'alcool absolu pendant quelques minutes pour transformer, par action de contact, la portion non dissoute en soufre soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable. Une trace seulement demeure insoluble et paraît appartenir à la troisième variété (soufre insoluble de la fleur de soufre). La portion qui cristallise au sein de l'alcool refroidi est également devenue soluble dans le sulfure de carbone. Cette action modificatrice de l'alcool n'est pas due à la chaleur, car une température de 80 degrés ne transforme le soufre insoluble dont il s'agit qu'avec une lenteur beaucoup plus grande. D'ailleurs, au contact de l'alcool froid prolongé pendant trois jours, ce soufre devient, à une trace près, soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable.

L'éther même exerce une action analogue, car non-seulement il dissout à l'ébullition un peu du soufre précédent, mais le soufre non dissous devient partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

Ces faits prouvent que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone ne saurait être regardé comme soluble dans

d'autres liquides, au moins en son état primitif : avant de se dissoudre, il change d'état au contact du dissolvant.

Un contact de trois jours avec l'hydrogène sulfuré froid le change entièrement, ou à peu près, en soufre soluble et cristallisable. Le polysulfure d'hydrogène ne le transforme pas complétement et ne modifie pas sa stabilité. Un contact de trois jours avec une solution d'ammoniaque, de soude, de potasse, de sulfure de sodium, produit la même transformation. Il suffit même de le mouiller avec une solution de sulfure de sodium pour le changer, au bout de quelques minutes, en soufre soluble dans le sulfure de carbone. Les solutions d'hydrate de baryte, de bioxyde de baryum, de carbonate de soude et même d'hyposulfite de soude, toutes substances douées d'une réaction alcaline, produisent pareillement une transformation partielle de ce soufre dans la variété soluble et cristallisable.

Le contact à froid, et durant huit jours, de l'eau, de l'acide acétique, du bisulfite d'ammoniaque, de l'oxyde d'argent sec ou humide, du bioxyde de manganèse, du fer humecté, du platine (lames et noir), n'exerce aucune action appréciable.

L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique même le transforment partiellement en une variété plus stable analogue à celle de la fleur de soufre ; toutefois leur action n'est pas très-prononcée. L'acide sulfureux est beaucoup plus efficace, circonstance qui paraît expliquer la stabilité du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre : car cette substance se forme dans une atmosphère d'acide carbonique. Mais la stabilité de la variété obtenue par la chaleur seule est surtout accrue par le contact de diverses substances dont il sera question tout à l'heure.

Ce même soufre se dissout plus aisément que le soufre octaédrique dans le sulfite de soude.

D'après ce qui précède, les caractères essentiels qui distinguent des autres cette variété de soufre insoluble sont

tirés principalement de sa transformation plus rapide en soufre soluble et cristallisable, soit sous l'influence d'une température de 100 degrés, soit au contact de l'alcool et des alcalis.

Toutes les variétés de soufre amorphe dont je viens d'exposer les caractères peuvent être ramenées à la variété fondamentale la plus stable, si on les maintient à froid en contact avec le chlorure de soufre, le bromure de soufre, l'iode, et même, jusqu'à un certain point, avec l'acide nitrique fumant.

Au contraire, toutes ces variétés sont transformées entièrement en soufre octaédrique, si on les soumet à des fusions ou à des sublimations réitérées; si on les chauffe à 300 degrés et si on les laisse refroidir très-lentement; si on les reprécipite après les avoir dissoutes dans un alcali, ou plus exactement dans un sulfure alcalin; enfin, si on les maintient pendant quelques semaines en contact avec une solution de potasse ou de sulfure de sodium à la température ordinaire.

Le soufre prismatique paraît être dans certains cas l'un des termes intermédiaires de cette transformation. En effet, la succession des modifications calorifiques du soufre s'accorde avec cette interprétation; et M. Ch. Deville a remarqué la coexistence du soufre prismatique avec le soufre mou dans les solutions sulfocarboniques. J'ai fait plusieurs fois la même remarque dans l'étude du soufre produit par voie humide.

Tandis que le soufre amorphe peut être changé en soufre octaédrique par action de contact, le soufre octaédrique ne peut se changer en soufre amorphe sans passer par une combinaison ou sans éprouver l'action de la chaleur. Aucune des tentatives faites pour le modifier par simple dissolution ou par action de contact n'a réussi.

En résumé, toutes les formes du soufre se réduisent à

deux états essentiels, le soufre électropositif, amorphe et insoluble, et le soufre électronégatif ou soufre octaédrique : des deux états, ce dernier constitue le plus stable.

Les résultats précédents représentent les états du soufre indépendamment des circonstances dans lesquelles il prend naissance; il reste à définir la relation que ces états présentent avec les combinaisons dont le soufre peut être extrait.

II. — *Si la relation entre les états du soufre et ses combinaisons est constante.*

L'état du soufre dégagé d'une combinaison peut dépendre de l'état antérieur du soufre qui a servi à la former; des conditions physiques et chimiques dans lesquelles le soufre prend naissance; enfin de la nature propre de la combinaison elle-même. J'ai examiné successivement l'influence de ces causes diverses.

L'état antérieur du soufre a fixé d'abord mon attention à l'origine des présentes recherches. J'ai combiné successivement, à chaud et à la température ordinaire, du soufre appartenant aux diverses variétés, avec les corps suivants : potasse, sulfure alcalin, acide sulfurique anhydre, sulfite de soude, bisulfite de potasse, brome, iode. Le soufre, dégagé de toutes ces combinaisons, présente un état constant et indépendant de son état initial.

Relativement aux conditions dans lesquelles le soufre prend naissance, l'état du soufre dégagé d'une combinaison me paraît en général indépendant de l'agent employé pour le mettre à nu, pourvu que cet agent ne soit ni alcalin, ni oxydant, et que son action s'exerce rapidement et sans notable dégagement de chaleur.

L'influence des circonstances qui précèdent se justifie par des expériences directes. En effet, les alcalis, les sels alcalins et les sulfures alcalins modifient par contact le soufre insoluble tout formé et le changent en soufre soluble et cristallisable ; l'hydrogène sulfuré agit dans le même sens, mais d'une

manière moins marquée. Au contraire, les corps oxydants ramènent le soufre, au moment où il prend naissance, à l'état de soufre insoluble. On remarquera que ces divers agents modificateurs font prendre au soufre un état correspondant aux combinaisons qu'ils tendent à former avec lui : car les alcalis tendent à former des sulfures, lesquels répondent au soufre cristallisable, de même que l'hydrogène sulfuré; tandis que le soufre insoluble répond aux acides oxygénés du soufre, que tendent à produire les agents oxydants. D'où résulte la nécessité de dégager le soufre de ses composés dans des conditions telles, qu'il ne soit pas sur le point d'entrer dans une combinaison nouvelle.

Passons à l'examen des conditions physiques dans lesquelles le soufre prend naissance : l'influence de ces conditions résulte principalement de la stabilité inégale des divers états du soufre. En effet, parmi tous ces états, le soufre octaédrique constitue le plus stable, celui auquel le soufre tend à revenir spontanément, surtout sous l'influence de la chaleur, et tant qu'il n'a pas acquis une cohésion suffisante pour assurer la permanence de son arrangement moléculaire. C'est pourquoi, lorsque le soufre se manifeste sous l'état amorphe et insoluble, il est nécessaire de le dégager et de l'isoler aussi rapidement que possible et en évitant tout notable développement de chaleur. Ces influences contraires ne peuvent être évitées d'une manière absolue, car toute action chimique implique un phénomène calorifique; de plus la précipitation du soufre à la température ordinaire exige presque toujours plusieurs heures; enfin ce corps traverse d'ordinaire un état mou, plus ou moins caractérisé, avant de devenir solide. Aussi, dans les réactions où le soufre insoluble prend naissance, se forme-t-il en général une certaine proportion de soufre cristallisable régénéré, soit en même temps, soit consécutivement. Cette proportion est faible et souvent presque nulle dans la destruction des composés très-électronégatifs, tels que le chlorure de soufre par

exemple : alors les conditions de la décomposition n'exercent presque aucune influence sur la nature du soufre précipité. Mais leur rôle est beaucoup plus marqué dans la destruction des composés faiblement électronégatifs, des hyposulfites par exemple. Dans ce cas, les réactions lentes doivent être évitées avec d'autant plus de soin, que l'état mou est plus durable et plus prononcé. On sait d'ailleurs que la fonction du soufre dans ces composés est si peu accusée, que plusieurs chimistes ont attribué au soufre qu'ils renferment deux rôles simultanés, celui d'élément combustible et celui d'élément comburant. Toutefois, même dans la décomposition des hyposulfites, le soufre peut être obtenu presque entièrement à l'état insoluble, pourvu que l'on se place dans des conditions convenables.

Une complication analogue à celle qui vient d'être signalée s'observe dans toutes les transformations du même ordre et dans un grand nombre de réactions chimiques : ainsi le changement du phosphore blanc en phosphore rouge est toujours incomplet; ainsi l'oxygène modifié ou ozone se produit seulement à l'état de traces dans les réactions les plus favorables; ainsi encore le bioxyde de baryum ne donne naissance qu'à une quantité souvent très-faible de l'eau oxygénée correspondante à son équivalent; il en est de même de la plupart des réactions de la chimie organique. Toutes ces variations, ces anomalies apparentes, résultent du jeu simultané de deux tendances contraires : d'une part, le groupement moléculaire primitif tend à se conserver; d'où résulte la formation de l'eau oxygénée, de l'ozone, du soufre insoluble, etc. D'autre part, les éléments tendent vers l'état d'équilibre le plus stable, c'est-à-dire vers l'état d'oxygène et d'eau libre, d'oxygène ordinaire, de soufre octaédrique, etc. La prépondérance relative de l'une ou de l'autre de ces deux tendances est déterminée par des causes très-diverses et souvent très-difficiles à apprécier, telles que les dégagements de chaleur et d'électricité qui se produisent

nécessairement et avec une intensité variable dans tout phénomène chimique; les diverses actions physiques (lumière, mouvement, etc.) exercées simultanément; la durée des décompositions; l'état plus ou moins liquide et dès lors plus ou moins favorable aux transformations spontanées des matières produites tout d'abord; la différence de stabilité, surtout efficace à l'origine, qui existe entre les états divers de ces mêmes matières; les actions de contact développées soit par de petites quantités de substances étrangères, soit par les corps réagissants eux-mêmes, etc.

C'est en tenant compte de toutes ces causes perturbatrices, et en atténuant autant que possible leurs effets, que je suis parvenu aux conclusions de ce travail. Quel que soit le trouble apporté par ces phénomènes accessoires, on peut, en général, en décomposant convenablement une combinaison sulfurée, parvenir à en extraire tout le soufre ou presque tout le soufre sous une forme unique et déterminée. En un mot, l'état du soufre retiré d'une combinaison, dans des conditions convenables, est lié à la nature de cette combinaison elle-même.

Cette conclusion s'accorde avec tous les faits connus; guidé d'abord par un point de vue tout différent, j'y ai été conduit par l'observation d'un grand nombre de phénomènes nouveaux, et je pense que cette conception générale se prêtera à l'explication des faits que pourra révéler la discussion des opinions que je vais développer. Toutefois, il importe de rappeler, avant de passer outre, que toute explication théorique doit être prise dans un sens moins absolu que les faits eux-mêmes auxquels elle sert de lien; elle est subordonnée à la découverte ultérieure des phénomènes encore inconnus, lesquels pourront conduire à la modifier. Quant à présent, ce qui me paraît appuyer le plus fortement les idées que je vais exposer, c'est la convergence vers une même conclusion des faits relatifs aux actions de contact, à l'influence prédisposante des corps qui

se combinent au soufre, et à la nature du soufre séparé de ses combinaisons.

III. — *Relation entre les états du soufre et la nature des composés sulfureux.*

Voici dans quelles conditions j'ai préparé le soufre et sous quelles formes il s'est présenté.

1. *Soufre produit par l'action de la pile.*

Si l'on décompose par la pile une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, le soufre dépose au pôle positif; il est entièrement soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable. L'électrolyse de l'hydrogène sulfuré est lente et difficile.

L'électrolyse de l'acide sulfureux en solution aqueuse et celle de l'acide sulfurique monohydraté fournissent au pôle négatif du soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre préparé avec l'acide sulfureux est assez abondant, jaune-rougeâtre, demi-mou, analogue à celui des composés thioniques. Il renferme une trace de soufre cristallisable.

Le soufre de l'acide sulfurique est rougeâtre et très-peu abondant; la chaleur le transforme complétement en soufre soluble et cristallisable.

Ces expériences ont été faites en opérant avec quatorze éléments de Bunsen; les électrodes étaient assez rapprochés pour que la décomposition eût lieu; ils étaient formés par des lames de platine larges de 1 centimètre et longues de 1 décimètre. Le pôle sur lequel se déposait le soufre était entouré d'un tube de verre fermé par son bout inférieur. Les expériences ont été exécutées à l'abri du contact de l'air et de toute matière organique.

Cette décomposition de l'hydrogène sulfuré, HS, en hydrogène et soufre, me paraît semblable à la décomposition de l'eau, HO, en hydrogène et oxygène; on sait, en effet, com-

bien sont grandes les analogies chimiques de l'eau et de l'hydrogène sulfuré.

D'ailleurs le soufre dégagé par électrolyse de l'hydrogène sulfuré ne pourrait guère résulter d'une oxydation secondaire, car le soufre produit sous une influence oxydante est du soufre insoluble et amorphe, comme il sera dit plus loin, et non du soufre soluble et cristallisable.

De même la précipitation du soufre uni à l'oxygène dans l'acide sulfurique est semblable à celle d'un métal séparé de son oxyde ou de son chlorure : ce rapprochement n'est guère douteux, si l'on réfléchit au lien qui rattache les métaux proprement dits à l'antimoine et au tellure, et par suite au sélénium et au soufre lui-même.

Quoi qu'il en soit, les expériences qui précèdent établissent que l'état du soufre varie avec le pôle sur lequel il se précipite : sur le pôle positif se forme du soufre cristallisable et soluble (soufre électronégatif) ; sur le pôle négatif se dépose du soufre amorphe et insoluble (soufre électropositif). Ces résultats s'accordent avec tous ceux qui vont suivre.

2. *Soufre produit par la décomposition d'un composé sulfuré.*

Le soufre produit dans la décomposition des polysulfures et des composés analogues dans lesquels le soufre joue le rôle d'élément comburant électronégatif, est du soufre octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone ; tandis que le soufre produit dans la décomposition des combinaisons oxygénées, chlorurées, bromurées, dans lesquelles le soufre joue le rôle d'élément combustible électropositif, est formé par du soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone. Tel est le résultat essentiel de mon étude. Voici le détail des expériences.

Polysulfures.

Le soufre qui se forme dans la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène (préparé avec un polysulfure

alcalin pur) et dans celle du polysulfure de calcium, est entièrement soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable en octaèdres. Il en est de même du soufre formé dans la décomposition par les acides des polysulfures purs de potassium et d'ammonium.

J'ai employé pour ces expériences du polysulfure d'ammonium en beaux cristaux rouges. Quant au polysulfure de potassium, il a été obtenu par le procédé suivant, lequel permet d'éviter complétement l'accès de l'oxygène de l'air. On a pris deux volumes exactement égaux d'une solution concentrée de potasse pure, puis on a introduit l'un d'eux dans un flacon qui ne communiquait pas directement avec l'atmosphère; on a déplacé par l'hydrogène l'air des flacons et celui de la dissolution. Cela fait, on a sursaturé le liquide d'hydrogène sulfuré, de façon à former du sulfhydrate de sulfure; puis l'autre moitié de la solution de potasse a été placée dans un ballon et saturée d'hydrogène pur. Ce ballon étant fixé en avant du flacon de sulfhydrate de sulfure de potassium, on a retourné le ballon à potasse sans le détacher, et on en a chassé le contenu dans le flacon à sulfhydrate, à l'aide du courant d'hydrogène lui-même. On a ainsi obtenu du monosulfure de potassium pur et préparé à l'abri de toute oxydation. Dans un nouveau ballon, on a placé de la fleur de soufre en quantité suffisante, on a rempli le ballon d'hydrogène pur, puis on y a fait passer le monosulfure de potassium déplacé à l'aide du courant d'hydrogène, comme précédemment. Après une digestion suffisante, on a partagé en quatre parties la liqueur, toujours en opérant à l'abri du contact de l'air. Un quart a été versé, au sein d'une atmosphère d'hydrogène, dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique; un quart dans une solution étendue d'acide sulfurique; dans la troisième partie on a fait pénétrer de l'acide chlorhydrique concentré; dans la quatrième partie, de l'acide sulfurique étendu. Les deux premières opérations ont fourni du polysulfure d'hydrogène pur; les deux dernières du soufre, selon les conditions bien connues de la prépara-

tion de la première substance (1). On sait en effet qu'elle est stable en présence des acides, mais décomposée au contact d'un excès de sulfure alcalin.

Il est bon de faire observer que le soufre formé dans la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène présente parfois une cohésion, une dureté toutes spéciales, ce qui ralentit sa dissolution par le sulfure de carbone. Dans mes expériences, la décomposition spontanée du polysulfure d'hydrogène s'opérait au contact de l'air, ce qui n'a troublé aucun des résultats; mais il eût été préférable d'opérer dans une atmosphère privée d'oxygène.

Si l'on néglige les précautions qui précèdent dans la préparation des polysulfures, ils s'oxydent très-rapidement sous l'influence de l'air et se trouvent mélangés de composés thioniques. Au moment de la décomposition par un acide, le composé thionique fournit du soufre amorphe, et de l'acide sulfureux susceptible d'en former, en réagissant sur l'hydrogène sulfuré dégagé simultanément. Par suite, le soufre produit par le polysulfure alcalin, ou par le polysulfure d'hydrogène qui en dérive, et qui dissout le soufre mou des hyposulfites, se trouve mélangé avec un peu de soufre amorphe. Je rappellerai que le polysulfure d'hydrogène n'exerce sur le soufre insoluble qu'une action de contact ou nulle ou du moins très-faible. On rentre encore dans les mêmes conditions en opérant sur une simple dissolution de soufre dans les alcalis, ou sur un mélange artificiel de sulfure et d'hyposulfite. Mais les précautions qui précèdent permettent d'éviter un tel accident et d'extraire des polysulfures du soufre entièrement soluble et cristallisable.

Le soufre cristallisable se forme également lorsque le soufre se sépare d'un dissolvant proprement dit (2). Ainsi j'ai

(1) Berthollet, *Annales de Chimie*, tome XXV, page 248 (1798). — Thenard, *Traité de Chimie*, tome I, page 538 (1834). Le soufre ainsi séparé est d'abord mou, mais il durcit spontanément.

(2) Sauf le cas signalé relatif au soufre mou des hyposulfites devenant insoluble pendant l'évaporation du dissolvant.

dit que le soufre amorphe ne se dissolvait dans l'alcool ou l'éther, qu'à la condition d'une transformation préalable en soufre cristallisé. Il en est de même du soufre simplement dissous dans le chlorure de soufre, dans le bromure de soufre et dans l'acide sulfurique anhydre : si on le sépare de ces liquides par leur évaporation ou par leur décomposition, il reparaît sous forme cristallisable, quel qu'ait été d'ailleurs son état primitif.

Au contraire, on obtient du soufre amorphe et insoluble, en décomposant spontanément, ou par l'eau, ou par l'acide chlorhydrique, le chlorure de soufre, le chlorosulfure de carbone, le bromure de soufre, l'iodure de soufre, l'hyposulfite de soude, le trithionate de potasse, le tétrathionate de soude, l'acide pentathionique.

Chlorure de soufre.

On introduit dans un flacon 1 volume de chlorure de soufre *distillé*, et 15 à 20 volumes d'eau ; de temps en temps on agite ce mélange ; la décomposition est assez lente. Au bout de six jours, elle est à peu près terminée. On enlève l'eau par décantation et on sèche le produit à froid, et on le traite par le sulfure de carbone. On obtient ainsi du soufre jaune-orangé insoluble, et une petite quantité de matière soluble formée principalement ou exclusivement par du chlorure de soufre non décomposé.

En opérant avec de l'eau qui renferme de l'alcool, de l'acide acétique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, on obtient également du soufre insoluble doué du maximum de stabilité ; le sulfure de carbone lui enlève seulement un peu de chlorure de soufre mêlé de soufre mou, lequel devient insoluble dans le sulfure de carbone, durant le cours des traitements.

Le chlorure de soufre, traité à froid par l'acide nitrique ordinaire ou fumant, s'attaque avec une extrême violence

et se dissout entièrement. Si l'acide nitrique est employé en proportion insuffisante, il ne se forme pas davantage de soufre libre.

En résumé, le chlorure de soufre fournit dans les conditions les plus diverses du soufre amorphe et insoluble.

Chlorosulfure de carbone.

Ce composé a été préparé en faisant passer dans un tube rouge un mélange de chlore et de sulfure de carbone. Puis, on a traité le liquide obtenu par une solution de soude étendue de son volume d'eau. Une réaction assez violente s'est manifestée, et du soufre s'est déposé en grande quantité. Ce soufre est jaune clair, amorphe, presque entièrement formé de soufre insoluble dans le sulfure de carbone, malgré les conditions de sa production (chaleur, alcalis). Il s'émulsionne facilement; l'alcool, l'eau, le sulfure de carbone le mouillent très-imparfaitement. Il présente le maximum de stabilité.

Bromure de soufre.

Le protobromure de soufre, sans excès de soufre, n'est décomposé par l'eau qu'avec une extrême lenteur. Au bout de dix-huit jours l'action est à peu près terminée. On traite par le sulfure de carbone : presque tout le soufre demeure insoluble sous forme de poudre et de grains orangés. La partie soluble est formée principalement par le bromure de soufre. On la traite de nouveau par l'eau, et, après plusieurs traitements successifs, on parvient à réduire le bromure presque entièrement en soufre insoluble; une trace de soufre octaédrique rougeâtre se manifeste lors du dernier traitement.

Le bromure de soufre traité à froid par l'acide nitrique concentré ou même dilué s'y dissout sans résidu.

A du bromure de soufre on ajoute un excès de brome, puis on le décompose par l'eau : on obtient exactement le même résultat qu'avec le protobromure.

Dans le bromure de soufre on dissout un excès de soufre octaédrique, puis on le décompose par l'eau : on obtient du soufre insoluble et du soufre octaédrique dont la proportion répond sensiblement au soufre octaédrique primitivement dissous. Ceci prouve que le soufre, dissous simplement dans le bromure sans s'y combiner, n'a éprouvé aucune modification. On peut confirmer cette conclusion en décomposant, par l'acide nitrique ordinaire ou fumant, le même bromure de soufre saturé de soufre octaédrique : le bromure disparaît, et il reste du soufre octaédrique entièrement soluble dans le sulfure de carbone; or je montrerai plus loin que le soufre dégagé d'une combinaison par l'acide nitrique est du soufre amorphe et insoluble.

En résumé, le bromure de soufre fournit du soufre amorphe, insoluble, doué du maximum de stabilité.

Iodure de soufre.

L'iode et le soufre s'unissent aisément et forment un composé fusible au bain-marie; mais la nature réelle de ce composé est douteuse, car il ne présente aucune stabilité. Il suffit de le traiter par le sulfure de carbone pour le résoudre presque entièrement par simple dissolution et cristallisation dans ses éléments. Une température prolongée de 80 à 100 degrés en volatilise presque tout l'iode. Cette séparation par volatilité s'opère même à la longue à la température ordinaire, sans qu'il y ait fixation d'eau sur le mélange ou formation d'acide iodhydrique. Après la séparation de l'iode, produite ou complétée par le sulfure de carbone, il reste du soufre amorphe et insoluble, retenant encore une trace d'iode, dont la séparation totale est très-difficile. Le sulfure de carbone évaporé abandonne finalement un peu de soufre mou, presque noir, amorphe et insoluble, et du soufre cristallisé; ce dernier retient de l'iode et renferme parfois quelques cristaux d'apparence prismatique.

Hyposulfite de soude.

La précipitation du soufre contenu dans l'hyposulfite de soude exige des précautions toutes particulières : la formation du soufre insoluble y est constante, mais la proportion relative du soufre cristallisable, régénéré simultanément, varie extrêmement suivant les conditions en apparence les plus minutieuses. Cette circonstance s'explique par le rôle électronégatif si peu prononcé de la portion du soufre que l'on sépare de l'acide hyposulfureux, et par l'état mou qu'il affecte au plus haut degré, au moment où il est mis en liberté. Aussi est-il nécessaire d'opérer la séparation du soufre le plus rapidement possible, en évitant tout dégagement de chaleur et toute cause propre à provoquer une transformation moléculaire, enfin dans des conditions telles, qu'il acquière tout de suite une certaine cohésion. En opérant ainsi, on peut obtenir presque tout le soufre sous forme insoluble, ou se séparant tel du sulfure de carbone qui l'a d'abord dissous à l'état mou.

J'exposerai avec détail ces diverses conditions, dont l'étude est assez curieuse. Pour obtenir les résultats les plus nets possibles, on verse la solution d'hyposulfite dans l'acide chlorhydrique concentré, et non l'acide dans la solution. On laisse le soufre se déposer sans trop remuer la liqueur, sans l'agiter avec une baguette de verre et sans l'exposer à la lumière solaire (1) ; dès qu'il s'est séparé, on le recueille sur un filtre, on le lave rapidement avec l'acide chlorhydrique étendu, et on le dessèche en le comprimant doucement dans du papier buvard. Dès que le soufre a été isolé, on le traite aussitôt par le sulfure de carbone, lequel enlève une portion du soufre à l'état mou ; mais ce soufre devient peu à peu insoluble par des évaporations réitérées faites à la température ordinaire. Après huit à dix opérations de ce genre, le soufre est devenu presque entièrement insoluble,

(1) Voir Daguin, *Comptes rendus*, tome XX, page 1667 (1845).

sauf une très-petite quantité de soufre cristallisable.

Voici le but de ces diverses précautions : l'hyposulfite doit être versé dans l'acide, et non l'acide dans l'hyposulfite, parce que l'hyposulfite de soude, sel alcalin, exerce par contact une certaine action modificatrice sur le soufre insoluble, comme l'expérience directe l'a montré; l'acide doit être concentré, parce que le soufre se sépare ainsi plus rapidement et dans un état de cohésion plus grande; d'ailleurs, et cette remarque est capitale, d'après les expériences de M. Favre (*Journ. de Pharm.*, 3e série, t. XXIV, p. 345; 1853), l'hyposulfite de soude, décomposé par un acide en solution moyennement concentrée, absorbe de la chaleur; tandis que si la dissolution est extrêmement étendue, il y a dégagement de chaleur. Il est nécessaire de laver le soufre avec de l'acide chlorhydrique, car autrement il entre en émulsion et traverse les filtres (1). On doit éviter toute friction avec une baguette de verre, laquelle détermine le durcissement très-rapide du soufre mou insoluble, non sans régénération de soufre cristallisable dû probablement à un brusque dégagement de chaleur. Enfin il faut isoler le soufre mou soluble le plus rapidement possible, si l'on veut constater ses propriétés avant qu'il ait durci. Parfois le soufre séparé des hyposulfites prend une odeur marquée d'hydrogène sulfuré. Cette circonstance, due à des causes mal connues, doit être évitée; elle ne se produit pas avec l'acide chlorhydrique concentré. Si on néglige les précautions qui précèdent, particulièrement si l'on opère dans des liqueurs étendues et avec des acides faibles, le soufre qui se précipite est un mélange, tantôt mou, tantôt même pulvérulent, de soufre insoluble et de soufre cristallisable, mélangés en proportion variable. Pour apprécier cette proportion, il est bon d'opérer sur le dépôt total et non sur les dépôts successivement formés; car il peut arri-

(1) Le soufre ainsi isolé renferme du chlorure de sodium mécaniquement interposé, lequel concourt peut-être à augmenter sa cohésion.

ver que les premiers dépôts soient plus riches que les derniers en soufre cristallisable, ce qui est dû probablement à une cause toute mécanique : le soufre insoluble est très-émulsionnable et demeure en suspension dans les liqueurs plus longtemps que le soufre cristallisable. Du reste, ce phénomène ne se produit pas toujours, et le soufre obtenu par la précipitation fractionnée de l'hyposulfite ne présente pas de différence notable aux diverses époques de l'opération.

Voici les données de plusieurs expériences :

Un gramme d'hyposulfite de soude séché à 110 degrés a été placé dans un petit ballon, lequel ne communiquait pas directement avec l'atmosphère. On a dirigé dans ce ballon un courant de gaz chlorhydrique sec pendant une demi-heure, puis on a abandonné le tout pendant douze heures. Le sel, qui d'abord avait conservé son aspect, est devenu jaunâtre. On a déplacé l'excès de gaz chlorhydrique par un courant d'air sec, puis on a traité la masse par l'eau. On a ainsi obtenu un soufre jaune émulsionnable et demi-mou. Une petite quantité est entrée en dissolution dans le sulfure de carbone et a fourni quelques cristaux ; mais presque tout est demeuré insoluble.

Sur 20 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé, on a versé de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée. Après vingt-quatre heures de réaction, on a enlevé la partie liquide et lavé par décantation le soufre déposé. Ce soufre est jaune, floconneux, émulsionnable. Traité par le sulfure de carbone, il demeure presque entièrement insoluble. Le dissolvant, filtré et évaporé au bain-marie, abandonne une petite quantité de soufre rougeâtre, lequel traité de nouveau par le sulfure de carbone se sépare en soufre insoluble rougeâtre et en soufre soluble. Finalement tout se réduit à une très-petite quantité de soufre soluble, tout le reste demeurant insoluble.

300 grammes d'hyposulfite de soude pulvérisés et décomposés par l'acide chlorhydrique concentré, ont fourni du

soufre en majeure partie insoluble dans le sulfure de carbone, en partie soluble, mais devenant peu à peu insoluble. Après cinq traitements successifs par ce dissolvant, la dernière et faible portion demeurée soluble a fourni successivement du soufre octaédrique, du soufre d'apparence prismatique et du soufre devenant insoluble.

L'expérience suivante peut être regardée comme type : 125 grammes d'hyposulfite de soude ont été dissous à froid dans 500 grammes d'eau, et on a versé la dissolution dans moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré. On a mélangé rapidement, et on a abandonné le tout jusqu'à ce que la liqueur surnageante se fût éclaircie, ce qui a exigé quelques heures ; puis on a décanté, jeté sur un filtre, lavé rapidement avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, égoutté et comprimé le soufre. Traité par le sulfure de carbone, il s'est partagé en deux portions : la principale insoluble, l'autre soluble, mais devenant peu à peu insoluble durant les évaporations successives opérées à une basse température. Après huit évaporations, une petite quantité seulement demeurait soluble ; elle n'était pas encore cristallisable.

L'hyposulfite de soude préparé, soit à chaud, soit à froid, au moyen du sulfite de soude et des diverses variétés de soufre, fournit, par l'acide chlorhydrique, du soufre doué de caractères semblables au précédent.

L'expérience qui suit est relative à la précipitation fractionnée du soufre.

20 grammes d'hyposulfite de soude cristallisé ont été dissous dans 300 centimètres cubes d'eau et décomposés par une proportion d'acide insuffisante. Le soufre déposé est mou, et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone ; la portion dissoute tout d'abord, devient insoluble durant les traitements, sauf une quantité de soufre cristallisé notable, quoique assez faible ; la portion demeurée tout d'abord insoluble durcit peu à peu, et, après quinze jours de repos, cède au sulfure de carbone un peu de soufre oc-

taédrique L'eau mère de la précipitation précédente a été filtrée et décomposée par un excès d'acide chlorhydrique. Le soufre précipité présente les mêmes caractères que le soufre obtenu en premier lieu.

Les observations suivantes se rapportent à l'action des acides faibles ou étendus.

Un gramme d'hyposulfite de soude a été dissous dans un litre d'eau, puis on a versé dans la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Elle ne s'est troublée qu'après quelques heures, et graduellement. Au bout de deux jours, il s'était formé un dépôt blanchâtre. Ce soufre, traité par le sulfure de carbone, a fourni une portion insoluble et une portion, la plus considérable des deux, soluble et immédiatement cristallisable. L'eau mère, décantée et filtrée, a déposé au bout de quatre jours une nouvelle proportion de soufre, en partie insoluble, en majeure partie soluble et cristallisable. Dans une autre expérience semblable, la portion de soufre dissoute tout d'abord par le sulfure de carbone a fourni un soufre d'apparence prismatique et un peu de soufre devenu insoluble.

Ces faits montrent que le soufre séparé lentement et dans des liqueurs très-étendues, tend à repasser à l'état le plus stable, celui de soufre cristallisable. Un fait analogue se retrouve dans la décomposition des hyposulfites par les acides faibles, tels que l'acide acétique et l'acide butyrique. Cette décomposition est lente et très-incomplète; elle fournit du soufre insoluble mêlé avec une proportion très-notable de soufre cristallisable. Mais si à l'eau mère filtrée on ajoute de l'acide chlorhydrique, une nouvelle quantité de soufre, beaucoup plus considérable que la première, se précipite, et elle est formée en grande partie de soufre insoluble.

Dans une autre expérience, on a commencé la précipitation par l'acide chlorhydrique, continué par l'acide acétique, lequel n'a pas pu la compléter, et terminé par l'acide chlorhydrique : le soufre recueilli aux divers moments de

l'expérience présentait les mêmes caractères respectifs que ci-dessus.

L'acide sulfurique précipite de l'hyposulfite de soude un soufre analogue à celui que produit l'acide chlorhydrique, seulement il présente souvent une teinte rougeâtre et est un peu plus stable.

L'acide sulfureux sépare de l'hyposulfite un soufre analogue à celui du trithionate, qui se forme simultanément.

Le bichromate de potasse est décomposé par l'hyposulfite de soude avec formation d'un dépôt noir formé par l'oxyde intermédiaire de chrome, et à peu près exempt de soufre.

L'hyposulfite de soude traité par l'acide nitrique fumant s'attaque avec violence et fournit un soufre mou et élastique presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone, malgré le dégagement de chaleur qui accompagne sa formation.

En résumé, l'hyposulfite de soude tend à former du soufre amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone ; cette formation est d'autant plus nette, que la précipitation du soufre est plus rapide.

Trithionate de potasse.

Cristaux préparés depuis plusieurs années (1) et ayant subi un commencement de décomposition. On les chauffe dans l'eau tiède pour redissoudre le sel de soude, et on isole ainsi le soufre formé, auquel vient peut-être s'ajouter une nouvelle proportion de soufre formé sous l'influence de la chaleur. Ce soufre, traité par le sulfure de carbone, se sépare en soufre soluble et cristallisable, et en soufre insoluble à peu près inaltérable par l'alcool bouillant. La présence du soufre insoluble est d'autant plus caractéristique, que l'on a employé la chaleur pour l'isoler ; cette circon-

(1) Ces cristaux m'ont été donnés obligeamment par M. Langlois, à qui la science doit la découverte des trithionates.

stance explique l'existence simultanée du soufre cristallisable.

Des cristaux de trithionate pur (préparés soit par l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de potasse, soit par l'action du soufre sur le bisulfite de potasse) ont été redissous dans l'eau froide. Après huit jours ils n'avaient fourni aucun précipité. Ces mêmes cristaux, redissous dans l'eau chaude, fournissent en abondance du soufre jaune mou, en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone.

A une solution de trithionate de potasse on ajoute de l'acide chlorhydrique. Au bout de cinq jours, s'est formé lentement un léger dépôt blanchâtre de soufre en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone. Trois jours après, la liqueur a déposé une nouvelle quantité de soufre en partie soluble, en majeure partie insoluble. Cinq jours plus tard, un troisième dépôt est formé de soufre presque entièrement insoluble.

Dans une autre expérience, le soufre déposé au bout de sept jours était presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone.

Sur des cristaux de trithionate de potasse, on verse de l'acide sulfurique concentré. Après cinq jours, la liqueur répand une forte odeur d'acide sulfureux et renferme du soufre rougeâtre demi-liquide. Ce soufre, traité par le sulfure de carbone, se sépare en une petite quantité de soufre cristallisable et une grande quantité de soufre insoluble, rougeâtre, doué du maximum de stabilité.

A une solution de trithionate on ajoute un peu d'acide sulfurique, on obtient du soufre tout semblable au précédent.

Le trithionate de potasse traité à fond par l'acide nitrique fumant s'y est dissous sans aucun résidu.

On a maintenu à une douce chaleur du soufre appartenant aux diverses variétés avec du bisulfite de potasse en so-

lution saturée. Au bout de huit jours, le soufre du chlorure de soufre s'y est dissous presque entièrement. La liqueur traitée par l'acide chlorhydrique dépose du soufre jaune presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone, presque inaltérable par l'alcool bouillant. Le soufre insoluble de la fleur de soufre se comporte de même. Le soufre insoluble, extrait du soufre trempé, se dissout un peu plus difficilement, et se comporte de même pour le reste. Le soufre octaédrique pulvérulent ne s'est dissous qu'en proportion excessivement faible et il est reprécipité sous forme de soufre rouge insoluble. Les liqueurs obtenues en dissolvant les quatre variétés précédentes dans le bisulfite de potasse ont été concentrées avec soin jusqu'à cristallisation, et les sels obtenus ont été décomposés séparément par l'acide chlorhydrique. Les soufres ainsi séparés ont présenté les mêmes caractères que précédemment. Celui auquel a donné naissance le sel préparé avec le soufre octaédrique s'est présenté avec une teinte kermès très-prononcée. Enfin toute la série des expériences qui précèdent, exécutée simultanément, en substituant l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique, a donné les mêmes résultats, à ceci près que le soufre s'est précipité dans presque tous les cas avec une coloration rougeâtre plus ou moins prononcée.

En résumé, le soufre tend à se séparer du trithionate de potasse sous forme de soufre insoluble très-stable et souvent rougeâtre.

Tétrathionate de soude.

Ce sel a été obtenu en saturant exactement par l'iode une solution concentrée d'hyposulfite de soude. On a opéré par la liqueur ainsi préparée, laquelle renferme de l'iodure de sodium.

La dissolution, abandonnée pendant quelques jours, éprouve une décomposition spontanée : on y trouve des cris-

taux de sulfate de soude enveloppés d'une pellicule de soufre.

Ce soufre est jaune et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone : la portion qui s'y dissout d'abord, s'en sépare en partie à l'état insoluble, en partie sous forme cristalline.

A une solution récente de tétrathionate de soude, on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. On obtient aussi du soufre insoluble et un peu de soufre soluble rougeâtre, lequel devient peu à peu presque entièrement insoluble. Les dernières solutions déposent en même temps un peu de soufre d'apparence prismatique. Le soufre insoluble présente le maximum de stabilité.

A une solution récente de tétrathionate on ajoute son volume d'acide nitrique ordinaire, bientôt se dépose un gâteau rougeâtre formé de soufre et d'iode (provenant de l'iodure de sodium). Ce soufre est presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone. La petite portion soluble fournit successivement du soufre octaédrique, du soufre d'apparence prismatique et du soufre insoluble.

Cristaux de tétrathionate de baryte, préparés depuis plusieurs années et ayant subi une décomposition spontanée (1). Ce sel exhale une forte odeur de mercaptan. Le soufre qu'il renferme est en grande partie soluble dans le sulfure de carbone et cristallisable en octaèdres; une portion est insoluble dans ce dissolvant et demeure mêlée au sulfate de baryte; après épuisement par l'eau et par le sulfure de carbone, on peut la démontrer par sublimation. La présence de ce soufre insoluble est d'autant plus remarquable qu'il s'est formé lentement et malgré l'influence modificatrice de l'alcool.

On voit que le soufre isolé du tétrathionate de soude tend à prendre la forme insoluble.

---

(1) Donnés par M. Langlois

Acide pentathionique.

On a opéré sur la liqueur obtenue en décomposant par l'eau le chlorure de soufre. Cette liqueur est limpide et présente l'odeur de l'acide sulfureux.

Elle se décompose spontanément en déposant peu à peu du soufre en partie soluble, en partie insoluble dans le sulfure de carbone.

A une autre portion, on a ajouté de l'acide sulfurique : on a obtenu du soufre rouge insoluble presque en totalité.

Le soufre de l'acide pentathionique est donc analogue à celui des trithionates et des tétrathionates.

D'après les faits qui précèdent, le soufre tend à se séparer de chacune de ses combinaisons sous une forme déterminée.

Isolé des combinaisons où il joue le rôle d'élément comburant ou électronégatif, c'est du soufre soluble et octaédrique.

Séparé des combinaisons où il joue le rôle d'élément combustible ou électropositif, il tend à se manifester comme soufre amorphe et insoluble, pourvu toutefois que l'on opère dans des conditions où ces variétés présentent de la stabilité. Ces conditions ont été définies plus haut; elles résultent à la fois et des faits exposés jusqu'ici et de ceux qui vont suivre.

3. *Soufre produit par la réaction réciproque de l'hydrogène sulfuré et des acides sulfureux et sulfurique.*

Ce soufre est semblable à celui de la décomposition des combinaisons thioniques et du chlorure de soufre. On sait d'ailleurs que les acides thioniques prennent naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré et dans la décomposition du chlorure de soufre.

Voici le détail des expériences :

On dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide sulfurique concentré, à l'abri du contact de l'air ; peu à peu

il se forme un abondant dépôt de soufre mou, jaune ou jaune-rougeâtre, émulsionnable : en même temps la liqueur prend l'odeur de l'acide sulfureux. Ce soufre est presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone; une petite quantité se dissout et, après plusieurs évaporations et dissolutions successives, finit par donner quelques cristaux. La partie insoluble présente le maximum de stabilité.

Ces phénomènes sont les mêmes, que l'on opère avec l'acide sulfurique pur ou avec l'acide sulfurique nitreux.

L'acide sulfurique étendu n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré (1).

L'hydrogène sulfuré, en solution aqueuse, ne détermine aucun dépôt dans les solutions d'hyposulfite de soude ou de trithionate de potasse; il ne modifie en rien la décomposition spontanée d'une solution de tétrathionate de soude.

Si l'on mélange les solutions aqueuses d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux, on sait qu'il se dépose très-rapidement une certaine quantité de soufre; ce soufre présente tous les caractères de celui des composés thioniques.

Si l'on fait agir une solution aqueuse d'acide sulfureux sur du sulfure de potassium ou de sodium, on obtient un mélange de soufre octaédrique et de soufre insoluble dont la quantité varie selon les proportions des deux corps; si la liqueur reste alcaline à la fin de l'expérience, le soufre est soluble en totalité ou sensiblement; si elle a cessé d'être alcaline et renferme seulement de l'hydrogène sulfuré libre, le soufre est un mélange de soufre octaédrique et de soufre insoluble; enfin si l'acide sulfureux prédomine, le soufre est en majeure partie insoluble. Ces faits s'expliquent aisément, tant par la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré, que par l'action modificatrice exercée sur le soufre amorphe par l'hydrogène sulfuré et par les alcalis.

---

(1) Certains acides regardés comme purs fournissent un dépôt rouge kermès dans ces conditions; le dépôt me paraît dû à quelque trace d'arsenic ou de sélénium.

L'action des acides sur un mélange de sulfure et d'hyposulfite donne lieu à des remarques analogues. Si on décompose ce mélange dans les conditions les plus favorables à la formation du polysulfure d'hydrogène, du soufre mou, correspondant au soufre insoluble, prend naissance en même temps; il se dissout dans le polysulfure d'hydrogène et s'y accumule. Comme le polysulfure n'exerce presque aucune action modificatrice sur le soufre insoluble, d'après des expériences directes, on retrouve ce soufre dans les produits de la décomposition spontanée du polysulfure (1). Dans la décomposition par les acides d'un mélange de sulfure et d'hyposulfite, il importe d'observer que l'hyposulfite de soude n'est attaqué que lentement et incomplétement par les acides faibles, tandis que le sulfure l'est immédiatement. Aussi ces acides donnent-ils lieu d'abord à la destruction complète du sulfure, avant que l'hyposulfite éprouve de décomposition sensible; le phénomène présente donc plusieurs phases faciles à prévoir d'après les faits précédents. On peut même détruire entièrement le sulfure sans attaquer l'hyposulfite, du moins en apparence; c'est ce qui arrive, par exemple, si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans un mélange de sulfure de sodium et d'hyposulfite de soude : tout le sulfure disparait, et l'hydrogène sulfuré se dégage sans que la liqueur perde sa limpidité.

Voici quelques autres expériences dont les résultats rentrent dans les précédentes. Le polysulfure d'hydrogène, traité par l'acide sulfurique monohydraté, se décompose à peine; cependant il se forme un peu de soufre mou rougeâtre et insoluble, et le polysulfure demeuré liquide fournit par sa décomposition spontanée, outre le soufre octaédrique, une quantité notable de soufre insoluble qu'il avait sans doute dissous à l'état mou.

---

(1) Il serait d'ailleurs possible que le polysulfure s'oxydât sous l'influence de l'air dans certaines conditions et produisît de l'acide sulfureux, lequel éagirait sur le polysulfure lui-même pour former du soufre insoluble. Toutefois je n'ai jamais remarqué ce phénomène.

Le polysulfure d'hydrogène, traité par l'acide sulfurique fumant, forme du soufre jaune en partie soluble et cristallisable, en partie insoluble.

Le polysulfure d'ammonium cristallisé est très-peu attaqué par l'acide sulfurique concentré, cependant il forme un peu de polysulfure d'hydrogène : cette réaction rentre dès lors dans la précédente.

Si l'on dirige un courant d'hydrogène phosphoré dans l'acide sulfurique concentré, on obtient du soufre amorphe tout semblable à celui qui résulte de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le même acide. Son origine est en effet la même, car il est facile de constater durant l'expérience la formation de l'hydrogène sulfuré et celle de l'acide sulfureux.

Ainsi, comme je l'ai dit en commençant, le soufre formé dans la décomposition réciproque de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux ou sulfurique est semblable à celui des composés thioniques et à celui du chlorure de soufre, circonstance facile à expliquer par l'identité ou l'analogie des produits de ces diverses réactions. En effet l'action de l'eau sur le chlorure de soufre, celle de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux, produisent également de l'acide pentathionique dont la décomposition spontanée donne successivement naissance aux acides tétrathionique et trithionique. D'autre part, les hyposulfites décomposés par un acide forment dès l'abord de l'acide sulfureux, dont la réaction peut s'exercer vis-à-vis du reste de l'hyposulfite non décomposé; or l'acide sulfureux réagissant sur un hyposulfite produit un trithionate. On voit donc que toutes ces réactions tendent à former les mêmes produits, et que le soufre qui prend naissance dans la décomposition de l'une quelconque des substances qui précèdent se forme toujours sous des influences très-analogues. On comprend également que le soufre formé dans ces conditions puisse être regardé comme ayant pris naissance par suite d'une oxydation incomplète; à ce point de vue, sa nature sera conforme aux résultats qui vont suivre.

4. *Soufre produit dans des conditions oxydantes.*

Si l'on soumet un composé sulfuré à une oxydation incomplète, mais rapide, on obtient du soufre amorphe et insoluble.

Voici les faits.

Combustion de l'hydrogène sulfuré. — Un tube effilé amène un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans un tube beaucoup plus large, ouvert aux deux extrémités et légèrement incliné. Ces dispositions ont pour but d'opérer sur un gaz mêlé d'air, afin de rendre la combustion continue. On enflamme le gaz à l'extrémité du tube large, et on dispose une cloche de verre mince de façon que la flamme lèche le verre sur la plus grande surface possible; on imprime à cette cloche un mouvement lent de rotation pour renouveler les surfaces. On obtient ainsi un dépôt de soufre assez abondant et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone.

Combustion du sulfure de carbone. — On place dans une grande capsule quelques grammes de sulfure de carbone, on les allume, puis on étouffe la flamme en couvrant le tout avec une assiette. On obtient ainsi une grande quantité de soufre amorphe, mou et élastique, presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone.

Dans les deux expériences qui précèdent, le phénomène chimique se complique de l'action calorifique.

On peut précipiter rapidement et par voie humide le soufre de l'hydrogène sulfuré sous diverses influences oxydantes, telles que l'acide nitrique fumant ou ordinaire, le persulfate de fer, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; le soufre ainsi formé est du soufre mou, élastique, presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone; encore la partie dissoute d'abord, dépose-t-elle du soufre insoluble durant l'évaporation. L'acide nitrique étendu de 10 parties d'eau n'exerce pas d'action bien sensible. La décomposition spontanée des solutions aqueuses d'hydrogène

sulfuré exposées au contact de l'air produit également du soufre sous l'influence d'une combustion incomplète; mais il se forme avec une extrême lenteur et au contact d'un excès d'hydrogène sulfuré. Or j'ai montré que l'hydrogène sulfuré transforme en quelques jours par action de contact le soufre amorphe en soufre octaédrique. Dès lors le soufre déposé dans ces conditions doit être du soufre soluble et octaédrique, ce que l'expérience vérifie.

L'oxydation du polysulfure d'hydrogène fournit des résultats analogues aux précédents; seulement le phénomène est plus complexe. Au moment des réactions et indépendamment de leur nature propre, le polysulfure d'hydrogène se sépare plus ou moins complétement en soufre octaédrique et en hydrogène sulfuré; or le soufre octaédrique une fois formé n'est plus modifié par contact, comme il a été dit plus haut. Dès lors on devra produire un mélange de soufre amorphe et d'une grande quantité de soufre octaédrique. Tel est en effet le résultat que l'on obtient en décomposant le polysulfure d'hydrogène par l'acide nitrique ordinaire ou fumant et par l'eau régale. L'action de l'acide nitrique sur le polysulfure d'ammonium est analogue. Enfin le brome, le chlore agissent de même, mais les résultats se compliquent de la formation du chlorure et du bromure de soufre.

L'oxydation incomplète des sulfures métalliques par l'acide nitrique fumant produit du soufre amorphe et insoluble. Ainsi le sulfure de cuivre décomposé à une douce chaleur par l'acide nitrique fumant fournit un soufre jaune, mou, presque entièrement insoluble, doué du maximum de stabilité. Ce résultat est d'autant plus net, qu'il est contrarié par l'influence modificatrice de la chaleur.

Le réalgar pulvérisé, traité de même par l'acide nitrique fumant, fournit des résultats tout pareils. Ces deux attaques exigent plusieurs heures.

L'action de l'acide nitrique sur les composés thioniques a été signalée plus haut; elle produit également du soufre

amorphe et insoluble; mais ici l'état du soufre est lié à la nature de la combinaison. En résumé, sous l'influence d'une oxydation incomplète, mais rapide, du soufre amorphe et insoluble prend naissance.

Cette formation du soufre électropositif ou combustible dans des conditions oxydantes est digne de remarque; elle prouve que le soufre prend en naissant l'état qu'il possédera dans la combinaison oxygénée qu'il tend à former. Ce fait est tout à fait conforme aux diverses actions de contact signalées plus haut à l'occasion des états du soufre : en effet, sous l'influence du chlorure de soufre, du bromure de soufre, de l'iode, de l'acide nitrique, tous corps opérant par contact, les diverses variétés de soufre amorphe sont toutes ramenées à la plus stable, c'est-à-dire à celle qui paraît exister soit dans le chlorure et le bromure de soufre préexistants, soit dans l'acide sulfurique qui tend à se former par l'action oxydante de l'acide nitrique. L'action moins prononcée qu'exerce l'acide sulfureux s'explique de la même manière. Au contraire, sous l'influence des alcalis, des sulfures alcalins, de l'hydrogène sulfuré, substances dont les unes renferment du soufre comburant et dont les autres tendent à lui faire jouer ce rôle, les diverses variétés de soufre amorphe sont ramenées par action de contact à l'état de soufre octaédrique ou soufre comburant électropositif.

Les actions opposées de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux s'expliquent par le rôle du soufre dans ces combinaisons; elles semblent d'ailleurs se rattacher à quelque phénomène d'affinité prédisposante : car l'hydrogène sulfuré peut s'unir, par voie indirecte, à une nouvelle proportion de soufre, et former le polysulfure d'hydrogène dans lequel le soufre joue le rôle d'élément comburant. L'acide sulfureux peut également s'unir, par voie indirecte, à une nouvelle proportion de soufre et former les acides hyposulfureux, pentathionique, etc., dans lesquels le soufre joue le rôle d'élément combustible.

On remarquera la relation que tous ces faits établissent entre les actions de contact, les affinités prédisposantes et les états électriques des corps. On sait que l'oxygène électrisé, ou ozone, peut être préparé sous l'influence du phosphore et de diverses substances très-oxydables, et donner lieu à une remarque toute pareille. Dans tous les exemples que je viens de rappeler, il semble que le corps modificateur et le corps modifié prennent des états électriques opposés, en vertu du phénomène chimique qui tend à se produire : d'où résulteraient les transformations par contact du soufre et celles de l'oxygène.

L'interprétation de ces phénomènes est encore corroborée par diverses observations relatives à la facilité inégale avec laquelle les diverses variétés du soufre s'unissent aux métaux et aux autres substances; je rappellerai particulièrement l'observation suivante : le soufre électropositif ou amorphe se dissout facilement et rapidement dans le bisulfite de potasse, tandis que le soufre octaédrique ou électronégatif ne s'y dissout qu'avec une extrême lenteur et en proportion très-faible. Or le composé qui tend à se former est du trithionate de potasse, lequel correspond au soufre électropositif.

Tous ces faits convergent vers une même conclusion générale, à savoir que les états du soufre libre sont liés au rôle qu'il joue dans ses combinaisons. Tous ces états, je le répète, peuvent être ramenés à deux variétés fondamentales correspondant au double rôle du soufre : si le soufre remplit le rôle d'élément électropositif ou comburant analogue au chlore, à l'oxygène, il se manifeste sous forme de soufre cristallisé, octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone. Au contraire, s'il joue le rôle d'élément électropositif ou combustible analogue à l'hydrogène et aux métaux, il se manifeste sous forme de soufre amorphe, insoluble dans les dissolvants proprement dits.

Ces observations fournissent donc un nouvel exemple

des relations qui existent entre les phénomènes chimiques et les phénomènes électriques; elles établissent l'existence des états permanents multiples que peut prendre un corps simple sous l'influence des forces électriques agissant au moment même où le corps simple est mis en liberté. La formation de l'ozone (oxygène électronégatif?), presque tous les faits attribués à l'*état naissant,* et surtout aux affinités prédisposantes, plusieurs des phénomènes produits par action de contact, sont dus sans doute à une cause analogue. Quoi qu'il en soit, le soufre fournit un type plus complet et mieux caractérisé de ce genre de phénomènes.

L'analogie qui existe entre les états permanents du soufre développés par l'action de la chaleur et ceux qu'il prend sous l'influence de l'électricité n'est pas moins remarquable; par là s'établit entre ces deux ordres de phénomènes un lien nouveau d'autant plus important, qu'il se retrouve dans l'étude d'une autre substance simple, le sélénium, et peut-être même dans celle du phosphore, comme je vais essayer de le montrer.

IV. — *États du sélénium et du phosphore.*

Les caractères qui rapprochent le soufre du sélénium sont bien connus; ces deux corps simples forment des composés très-analogues et souvent isomorphes; on sait que ces ressemblances se retrouvent même dans les modifications que le sélénium éprouve sous l'influence de la chaleur et dans l'existence de plusieurs variétés de sélénium tantôt cristallisables, tantôt amorphes (1), tantôt solubles,

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, traduction française, tome II, page 190 (1846). — Densités des diverses variétés de sélénium, SCHAFFGOTSCH, *Jahr. von Liebig für* 1847, page 378 et für 1853, page 329. — Tranformation du sélénium vitreux en sélénium cristallin, HITTORF, *Jahr. von Liebig für* 1851, page 318; REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, page 287 (1856). — Forme cristalline et états divers du sélénium, MITSCHERLICH, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 301.

tantôt insolubles dans le sulfure de carbone. On sait également que le sélénium dégagé de ses combinaisons ne présente pas toujours les mêmes propriétés; le sélénium obtenu des séléniures alcalins, par exemple, est cristallisable, tandis que le sélénium réduit de l'acide sélénieux est amorphe et vitreux. Sans entrer dans le détail de ces diverses variétés dont le nombre, la stabilité relative ou absolue, la correspondance avec les états du soufre, et les transformations spontanées ou par contact, sont encore peu connues et d'une étude fort difficile, je me suis borné à décomposer par la pile l'acide sélénhydrique et l'acide sélénieux, de façon à obtenir le sélénium tour à tour au pôle positif et au pôle négatif. Or le sélénium dégagé au pôle positif durant l'électrolyse de l'acide sélénhydrique est soluble dans le sulfure de carbone en totalité ou sensiblement. Au contraire le sélénium dégagé au pôle négatif durant l'électrolyse de l'acide sélénieux est en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone, et la portion dissoute tout d'abord y devient presque entièrement insoluble par le seul fait de l'évaporation, à peu près comme le soufre des hyposulfites. Ces faits sont semblables à ceux qui ont été observés durant l'électrolyse des acides du soufre; ils conduisent de même à admettre l'existence de deux variétés de sélénium, l'une électronégative, l'autre électropositive.

Les états divers que le phosphore prend sous l'influence de la chaleur, savoir le phosphore rouge, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone (1), et le phosphore blanc,

---

D'après ce dernier savant, il existe trois variétés de sélénium : une variété cristallisable soluble dans le sulfure de carbone; une variété cristalline, insoluble (qui paraît la plus stable de toutes), et une variété amorphe soluble. Cette dernière variété me semble répondre au soufre mou trempé, et renfermer de même un mélange de plusieurs autres. L'insolubilité de l'une des variétés cristallines dans le sulfure de carbone, la solubilité excessivement faible des autres, rendent ces études extrêmement difficiles.

(1) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, tome I, page 184, traduction française (1845). — SCHROETTER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV,

cristallisable, soluble dans le sulfure de carbone, sont également analogues aux états que le soufre prend sous cette même influence. Malheureusement, en raison de circonstances accessoires, on ne peut guère dégager par électrolyse le phosphore des combinaisons où il joue un rôle antagoniste. Mais on doit remarquer que le phosphore rouge peut être formé sous l'influence de l'iode (1), du brome et du chlore, et qu'il prend également naissance soit dans la combustion incomplète du phosphore ou de l'hydrogène phosphoré, soit dans la réaction de l'hydrogène phosphoré sur le perchlorure de phosphore. Or ces conditions sont toutes pareilles à celles dans lesquelles prend naissance le soufre amorphe électropositif. Enfin la chaleur de combustion du phosphore rouge et celle du soufre insoluble sont respectivement moindres que celles du phosphore blanc et du soufre octaédrique (2).

Par tous ces caractères, on est conduit à assimiler ces deux substances, et à regarder avec quelque probabilité le phosphore rouge, amorphe, insoluble, comme l'analogue du soufre électropositif, amorphe et insoluble, et le phosphore blanc, soluble, cristallisable, comme l'analogue du soufre électronégatif, soluble et cristallisable.

Cette opposition semble ne point s'accorder avec la combustibilité si grande du phosphore blanc; mais ceci peut tenir à une question d'état physique, de cohésion, comme on disait autrefois. D'ailleurs, le brome attaque le phos-

---

page 406 (1848); *Comptes rendus*, tome XXXI, 139; *Jahr. von Liebig für* 1848, page 336. Berzelius a découvert l'existence de deux séries isomériques de sulfures de phosphore, correspondant aux deux états du phosphore. Il serait possible que dans ces sulfures le phosphore et le soufre fussent tous deux modifiés. *Traité de Chimie*, tome I, pages 816, 823, traduction française, 1845.

(1) Corenwinder, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXX, p. 248 (1850). — Brodie, *Jahr. von Liebig für* 1852, page 329, a établi cette formation par des expériences très-remarquables.

(2) Favre, *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIV, pages 319, 343, 422 (1853).

phore rouge aussi violemment que le phosphore ordinaire, et ce corps est oxydé plus rapidement par l'acide nitrique et par une solution aqueuse de chlore (1).

Jusqu'à quel point ces analogies entre les états du soufre, du sélénium, du phosphore et même de l'oxygène, s'étendent-elles aux états divers que l'on a signalés dans l'étude de la plupart des métalloïdes, et notamment dans celle du carbone, du bore et du silicium? C'est un point que je ne saurais discuter sans entrer dans des hypothèses prématurées. Je ferai seulement remarquer que le carbone cristallisé devient amorphe sous l'influence du feu électrique, et que le carbone qui se sépare du carbure de fer est cristallisé, phénomènes analogues, jusqu'à un certain point, à ceux que présente le soufre.

Ces questions sont d'autant plus délicates, que la plupart des corps simples ne sauraient, comme le soufre, être dégagés de leurs combinaisons sous l'influence d'actions faibles et susceptibles d'être régularisées; ils ne sauraient prendre aisément des états divers doués de caractères tranchés et faciles à constater. Tous d'ailleurs ne jouent pas tour à tour deux rôles antagonistes aussi bien définis; tous ne paraissent pas aptes à se manifester à l'état libre sous plusieurs états d'équilibre permanents.

Or telles sont les circonstances qui donnent à l'examen du soufre un intérêt tout particulier : le soufre, le sélénium, l'oxygène et le phosphore libre se présentent sous plusieurs états doués de propriétés physiques et chimiques différentes, et je crois avoir établi que ces états, dans le cas du soufre particulièrement, peuvent être rattachés aux fonctions chimiques diverses que ce corps simple remplit dans ses combinaisons.

---

(1) Schroetter, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 419.

SUR LA FORMATION DU SOUFRE INSOLUBLE SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Les phénomènes singuliers que présente le soufre soumis à l'action de la chaleur, l'accroissement graduel de sa viscosité et de sa coloration à mesure que la température s'élève, enfin sa transformation en soufre mou et en soufre insoluble sous l'influence d'un refroidissement brusque, ont été l'objet des expériences d'un grand nombre de savants. M. Dumas (1) a montré que l'épaississement, la coloration du soufre fondu et la formation du soufre mou constituent des phénomènes corrélatifs, tant au point de vue de leur intensité, qu'à celui des températures nécessaires pour les produire, M. Despretz (2) a établi que l'augmentation de viscosité du soufre est liée au décroissement anormal de son coefficient de dilatation. D'après les recherches de Frankenheim (3), un thermomètre plongé dans du soufre graduellement chauffé ou refroidi, demeurerait stationnaire au voisinage de la température d'épaississement du soufre. Depuis, M. Regnault (4) a étudié le dégagement de chaleur qui se produit dans le soufre mou porté à 98 degrés. Enfin M. Ch. Deville (5) a découvert l'existence du soufre insoluble dans le soufre brusquement refroidi; il a examiné de nouveau l'influence de la température sur l'épaississement du soufre et sur la formation du soufre mou, ainsi que la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVI, page 83 (1827). Cf. BAUMÉ, *Chymie expérimentale*, tome I, page 239 (1773).

(2) *Comptes rendus*, tome VII, page 589 (1838).

(3) Rapport annuel présenté le... 1840, par Berzelius, traduction française, page 5. MARX cité dans Gmelin, *Handb. der Chem.*, t. I, p. 603 (1843).

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 205 (1841). DAGUIN, *Comptes rendus*, tome XX, page 1665. (1845).

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 94.

marche du réchauffement et du refroidissement du soufre fondu.

Sans revenir sur ces diverses observations, je me suis proposé d'étudier quelle influence exerce la température sur la formation du soufre insoluble ; jusqu'à quel point les phénomènes que présente le soufre chauffé sont liés à la production de cet état particulier du soufre ; enfin s'il est possible de la rapprocher de celle du soufre insoluble formé par voie humide. Cette recherche m'a semblé d'autant plus utile, que le soufre insoluble se distingue du soufre mou par sa permanence à la température ordinaire et par des relations toutes différentes avec le soufre octaédrique au point de vue des quantités de chaleur qu'il peut dégager (1).

Les expériences qui vont suivre ont été exécutées avec du soufre octaédrique deux fois cristallisé dans le sulfure de carbone ; j'ai opéré presque constamment (y compris la trempe) dans une atmosphère d'acide carbonique, afin de prévenir toute complication chimique due à l'oxydation du soufre. Le poids du soufre s'élevait à 2 grammes environ dans chaque expérience, il était enfermé dans un tube de verre très-mince, séparé du bain par un second tube semblable dans lequel il entrait à frottement doux ; le tout était chauffé dans un bain d'huile. On maintenait la température constante pendant une demi-heure, puis on enlevait brusquement le tube qui contenait le soufre et on le brisait aussitôt dans un vase de porcelaine rempli d'eau. Les conditions des expériences ont été rendues aussi comparables que possible.

Le soufre fondu à 130 ou à 140 degrés, puis brusquement refroidi, demeure jaune, dur, entièrement soluble et cristallisable dans le sulfure de carbone.

---

(1) D'après les expériences de M. Favre, la chaleur de combustion du soufre amorphe est moindre que celle du soufre octaédrique. *Journal de Pharmacie,* 3e série, tome XXIV, page 344 (1853).

Le soufre fondu à 155 degrés, puis brusquement refroidi, demeure jaune et dur : il renferme une trace de soufre insoluble.

Le soufre fondu à 163 degrés, puis brusquement refroidi, demeure dur, il renferme une très-petite quantité de soufre insoluble. La dissolution sulfocarbonique évaporée, abandonne, indépendamment du soufre cristallisable, une quantité impondérable de soufre devenu insoluble.

Le soufre fondu à 170 degrés, puis refroidi brusquement, demeure mou pendant quelque temps : il est peu coloré et durcit assez vite. Il renferme une grande quantité de soufre insoluble. La dissolution sulfocarbonique évaporée, abandonne du soufre cristallisable et quelques traces de soufre devenu insoluble (1).

Le soufre porté à 180 degrés, ramené lentement jusqu'à 160 degrés, puis refroidi brusquement, demeure dur et jaune ; il renferme une petite quantité de soufre insoluble ; cette proportion est un peu supérieure à celle obtenue dans l'avant-dernière expérience ; mais elle est beaucoup plus faible que celle obtenue à 170 degrés.

Le soufre fondu à 185, à 205, à 217, à 230, à 250 degrés, puis refroidi brusquement, demeure mou pendant quelque temps. Il renferme du soufre insoluble en proportion considérable. La solution sulfocarbonique évaporée laisse un peu de soufre devenu insoluble.

---

(1) L'existence d'une variété de soufre mou soluble dans le sulfure de carbone, mais devenant insoluble durant les évaporations, a été découverte par M. Magnus (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 200) dans l'étude du soufre mou obtenu par la chaleur.

J'ai déterminé la proportion relative de ce soufre et du soufre cristallisable dans plusieurs expériences : elle peut s'élever à $^1/_{15}$ du soufre cristallisable si l'on opère avec le soufre refroidi dans l'eau. Avec le soufre refroidi dans l'acide nitrique fumant, le soufre mou qui devient insoluble peut s'élever à $^1/_4$ du soufre cristallisable. Le soufre mou des hyposulfites présente des caractères analogues, mais bien plus tranchés, car il peut devenir presque entièrement insoluble, et ne fournir qu'une trace de soufre cristallisable.

On a déterminé la proportion du soufre insoluble formé à ces diverses températures dans des conditions de masse et de refroidissement aussi semblables que possible. On a obtenu à

170°	25	centièmes de soufre insoluble et	75	de soufre soluble.
185°	29	»	71	»
205°	29	»	71	»
230°	30	»	70	»

On voit que cette proportion est la même, dans les limites très-étendues des différences que comportent de telles déterminations.

Je n'ai pas cru devoir pousser plus loin ces observations : en effet, le soufre fondu à 300 et à 360 degrés, dans les expériences de MM. Ch. Deville, Schrötter (1) et Magnus, fournit une grande quantité de soufre insoluble, ce qui établit la continuité de sa formation jusqu'à ces températures élevées.

Des expériences précédentes, il paraît résulter que la formation du soufre insoluble commence vers 155 degrés; mais alors elle est extrêmement faible. Vers 170 degrés, cette formation est au contraire considérable et demeure telle aux températures plus élevées. C'est donc surtout vers 170 degrés, que le soufre prend cet état particulier qui correspond au soufre insoluble.

Or c'est précisément vers la même température que le soufre fondu acquiert une viscosité et une coloration (2)

---

(1) *Jahresb. von Liebig für* 1848, page 366.

(2) Les colorations permanentes que possède le soufre solidifié paraissent dues à des traces de matières étrangères d'après les observations de Mitscherlich. Quant à la teinte rougeâtre de plus en plus foncée que le soufre acquiert à mesure qu'on le chauffe, elle ne dépend pas nécessairement d'un changement spécial à cette substance. Un très-grand nombre de corps rouges, jaunes et même blancs présentent de même une coloration de plus en plus foncée sous l'influence de l'échauffement : je rappellerai seulement à cet

notables d'après les expériences de Bellani (1), de M. Dumas, de Fuchs (2) et de M. Ch. Deville. C'est encore vers la même température que commence la formation du soufre mou, d'après les trois derniers observateurs.

Vers cette température se trouve également le coefficient minimum de dilatation du soufre liquide, selon les expériences de M. Despretz; car, d'après ce savant, le coefficient de dilatation du soufre entre

110 et 130°	est égal à	0,000622
130 et 150°	»	0,000540
150 et 200°	»	0,000352
200 et 250°	»	0,000381

On voit qu'entre 150 et 200 degrés, ce coefficient éprouve une diminution considérable et passe par un minimum très-remarquable.

Enfin les expériences de M. Ch. Deville sur la vitesse du réchauffement et sur la vitesse du refroidissement du soufre fondu, indiquent également vers cette température un point singulier. En effet, dans les observations de ce savant, la vitesse du réchauffement, rapidement croissante jusque vers 160 degrés, demeure stationnaire de 180 à 230 degrés, pour se ralentir ensuite, comme si durant cet intervalle « le soufre en fusion laissait dégager une certaine quantité de chaleur latente. » Au contraire, la vitesse du

égard l'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc. Réciproquement, si l'on refroidit à — 78 degrés un grand nombre de corps jaunes ou rouges, leur teinte pâlit de plus en plus, et ils deviennent presque incolores; j'ai observé ce phénomène sur le polysulfure d'ammonium, sur la naphtaline nitrée et sur diverses autres substances. Schönbein a fait la même remarque relativement au soufre refroidi à — 50 degrés (*Jahresb. von J. Liebig für* 1852, p. 338). Ces accroissements et ces diminutions de coloration sous l'influence de la chaleur semblent donc dues à des causes purement physiques, d'une nature très-générale.

(1) *Bulletin de Pharmacie,* tome V, page 505 (1813).

(2) Gmelin, *Handbuch der Chemie,* tome I, page 99 (1843).

refroidissement, plus lente vers 200 et vers 150 degrés, est rapidement croissante au voisinage de 170 degrés, comme s'il y avait en ce moment absorption de chaleur latente.

Cet accord de tant d'expériences faites à des points de vue divers et à des époques éloignées, est très-digne de remarque. Il montre que la viscosité croissante du soufre, la marche de sa dilatation, celle de son réchauffement et de son refroidissement, enfin la formation du soufre mou et celle du soufre insoluble, sont des phénomènes corrélatifs; ils se produisent simultanément et au voisinage des mêmes limites de température.

On est dès lors conduit à penser que les états permanents que présente le soufre à la température ordinaire ne sont pas accidentels, et dus à des causes purement physiques, je veux dire au refroidissement brusque et à une conservation anormale de chaleur latente. Cette hypothèse, assez vraisemblable tant que l'on a connu seulement le soufre mou, lui demeure applicable; mais elle ne saurait expliquer ni la formation du soufre insoluble, ni les circonstances relatives au rôle de ce soufre dans les combinaisons. Quand cette substance se produit sous l'influence de la chaleur, son origine paraît liée à l'état même que prend le soufre au voisinage de 170 degrés et au-dessus. Vers cette température, le soufre change de nature : jusque-là il possédait l'état moléculaire correspondant au soufre cristallisable, jouant le rôle d'élément comburant; mais sous l'influence de la chaleur, les conditions de sa stabilité se modifient et il tend à se manifester avec certaines des qualités qui correspondent au soufre insoluble, jouant le rôle d'élément combustible. Réciproquement, le soufre refroidi lentement au-dessous de 170 degrés repasse à l'état de soufre fluide, correspondant au soufre cristallisable, mais sans y revenir instantanément. Aussi, s'il est refroidi brusquement, il traverse la période de liquidité, devenue trop courte, sans changer entièrement de nature, et une portion du soufre

solidité conserve un état moléculaire plus ou moins analogue à celui que la matière possédait vers 170 degrés. C'est le soufre amorphe et insoluble, dont l'existence est précédée par celle du soufre mou correspondant.

Ces considérations représentent assez fidèlement l'ensemble des phénomènes que le soufre présente sous l'influence de la chaleur; elles conduisent à les attribuer à une transformation chimique proprement dite.

Pour établir cette opinion sur une base plus solide, il faudrait prouver que la totalité du soufre se trouve en effet, à 170 degrés et au-dessus, dans un état correspondant au soufre insoluble. Or, dans les conditions ordinaires, le soufre refroidi brusquement renferme tout au plus 30 à 40 centièmes de soufre insoluble. Un résultat aussi partiel a été expliqué plus haut par cette considération, que le soufre repasse nécessairement par la période de liquidité inférieure à 170 degrés, durant laquelle il tend à reprendre l'état correspondant au soufre cristallisé. Mais on peut prévenir beaucoup plus complétement cette transformation en étudiant de très-près les conditions dans lesquelles elle s'opère. En effet, la proportion du soufre insoluble varie extrêmement, dans une même opération, suivant la durée du refroidissement, laquelle dépend du rapport entre la masse du soufre et sa surface, de son état de combustion au moment où on le coule, de la conductibilité calorifique du liquide dans lequel on le verse, de la température à laquelle ce liquide peut entrer en ébullition, etc., etc.

Ainsi, par exemple, le soufre réduit en filaments très-minces ou en granules très-petits au moment où on le coule dans l'eau, est beaucoup plus riche en soufre insoluble que le soufre coulé sans précautions spéciales; il peut renfermer jusqu'à 61 centièmes de soufre insoluble. Dans une autre expérience, le soufre en filaments renfermait 58 centièmes de soufre insoluble, tandis que le soufre en

masses plus volumineuses contenait seulement 20 centièmes de soufre insoluble.

Si on verse le soufre fondu dans l'éther, le refroidissement est rendu très-rapide par la vaporisation de ce liquide et par le peu d'élévation de son point d'ébullition ; de plus les vapeurs d'éther brusquement formées réduisent le soufre en pellicules très-minces. Dans ces conditions, on obtient jusqu'à 71 centièmes de soufre insoluble.

On peut aller beaucoup plus loin encore en s'appuyant sur des considérations très-délicates empruntées à la stabilité du soufre insoluble formé par la chaleur, et aux relations qui existent entre cette substance et les corps propres à le modifier au contact par affinité prédisposante, ou plus généralement en vertu de leurs propriétés électronégatives.

Dans la transformation du soufre fondu en soufre insoluble, s'observent deux phases successives : d'abord le soufre brusquement refroidi demeure mou, transparent, élastique ; à ce moment, s'il a été réduit en filaments ou en granules très-minces, il est presque entièrement insoluble dans le sulfure de carbone. Mais peu à peu, surtout au contact d'un dissolvant, le soufre blanchit, cristallise et devient en grande partie soluble dans le sulfure de carbone.

Dans une expérience, le soufre encore mou, examiné immédiatement, renfermait 85 centièmes de soufre insoluble ; le lendemain, 38 centièmes étaient devenus solubles. Deux jours plus tard, 8 centièmes encore se sont dissous, et il est resté seulement 39 centièmes définitivement insolubles.

La permanence relative de ce premier état du soufre mou, indépendamment de la solidité complète que l'on peut lui communiquer, est attestée par l'expérience suivante de M. Brodie (*Ann. der Chemie und Pharm.*, tome XCII, page 237, 1854). Le soufre fondu et brusquement refroidi dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, de-

vient solide, dur et transparent; mais en revenant à la température ordinaire, il reprend sa mollesse et son élasticité accoutumées, tout comme s'il avait pris l'état mou du premier coup et sans passer par l'état solide sous l'influence d'une température plus basse.

J'ai pensé qu'il serait possible de s'opposer à la seconde période de la transformation du soufre mou en soufre cristallisable et d'obtenir à l'état solide presque tout le soufre insoluble primitivement formé; il suffit en effet d'augmenter sa stabilité par le contact de certains corps électronégatifs. Voici comment :

Le soufre insoluble, préparé par le refroidissement brusque du soufre fondu, constitue la moins stable de toutes les variétés. L'alcool bouillant la dissout conformément à l'observation de M. Ch. Deville (*Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XLVII, p. 103). Il suffit même, comme je l'ai signalé plus haut, de la faire bouillir pendant quelques minutes avec une petite quantité d'alcool absolu pour transformer, par action de contact, la portion non dissoute en soufre soluble dans le sulfure de carbone, et cristallisable. Cette propriété ne change pas, même après dix trempes opérées coup sur coup. Par cette action de l'alcool et par diverses autres, le soufre obtenu par la chaleur se distingue de l'état le plus stable que puisse prendre le soufre combustible, celui du soufre extrait du chlorure et du bromure de soufre. Mais toutes les variétés de soufre insoluble peuvent être ramenées à cet état limite au contact de certains corps électronégatifs. On peut même, sans atteindre ce terme extrême, augmenter la stabilité du soufre insoluble obtenu par la chaleur et lui communiquer des propriétés analogues à celles du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre, variété moins stable que celle du chlorure, mais cependant susceptible de résister à l'action de l'alcool. Il suffit de maintenir le soufre insoluble obtenu par la chaleur, en contact pendant plusieurs jours avec les acides minéraux puissants. L'acide

sulfurique et l'acide chlorhydrique exercent dans ce sens une action réelle, quoique très-incomplète ; mais l'acide sulfureux et l'acide nitrique fumant jouissent à un haut degré de cette propriété et provoquent par contact la transformation d'une proportion considérable du soufre insoluble obtenu par la chaleur dans la variété correspondante à la fleur de soufre. Cette propriété de l'acide sulfureux me paraît d'ailleurs expliquer la stabilité du soufre insoluble de la fleur de soufre, laquelle s'est refroidie dans une atmosphère d'acide sulfureux. Elle explique encore le phénomène suivant : Si l'on coule dans l'eau le soufre enflammé et réduit en filaments très-minces, le soufre insoluble ainsi formé renferme la même variété en proportion considérable et produite sous les mêmes influences.

C'est en m'appuyant sur ces propriétés que j'ai pu arriver à obtenir le maximum de soufre insoluble. Le soufre coulé dans l'eau en granules très-fins, puis conservé sous une couche d'acide nitrique fumant ou d'acide sulfureux, a fourni jusqu'à 75 centièmes (acide nitrique) et même jusqu'à 86 centièmes (acide sulfureux) de soufre définitivement insoluble. On peut encore augmenter, mais à un moindre degré, la proportion du soufre insoluble en incorporant une petite quantité d'un corps électronégatif, d'iode par exemple, dans le soufre lui-même avant de le refroidir brusquement. Malgré diverses complications secondaires dues à la combinaison qui se forme en même temps, j'ai pu obtenir ainsi un soufre renfermant jusqu'à 67 centièmes de soufre insoluble, et cela dans des conditions où le soufre traité isolément a fourni seulement 29 centièmes de soufre insoluble. L'iode détermine d'ailleurs la formation d'une proportion notable (13 centièmes dans une expérience) de soufre insoluble dès la température de 155 degrés.

Les faits qui précèdent confirment la relation que je cherche à établir entre la formation du soufre insoluble par

voie humide et la formation d'un soufre insoluble analogue, produit sous l'influence de la chaleur.

En résumé, les phénomènes que présente le soufre sous l'influence de la chaleur, paraissent dus au passage de ce corps simple d'un état correspondant au soufre cristallisable, à un état correspondant au soufre amorphe et insoluble. Ce passage s'opérerait au voisinage de la température de 170 degrés. Le soufre refroidi lentement au-dessous de cette température reprend l'état moléculaire correspondant au soufre cristallisable, jouant le rôle d'élément comburant (électronégatif) ; mais si le refroidissement est très-brusque, le soufre, devenu solide et cohérent, semble conserver un état moléculaire correspondant à la température de 170 degrés, et analogue à celui du soufre insoluble jouant le rôle d'élément combustible (électropositif). On peut assurer sa conservation définitive dans ce nouvel état, si on le maintient, tandis qu'il durcit, au contact de certains corps électronégatifs propres à le rendre plus stable, tels que l'acide nitrique et l'acide sulfureux.

NOTE

Sur la différence entre les températures auxquelles s'enflamment l'éther et le sulfure de carbone;

Par M. Marcellin BERTHELOT.

Toutes les personnes qui ont eu l'occasion de manier l'éther et le sulfure de carbone, savent avec quelle facilité ces deux substances prennent feu au voisinage d'un corps en ignition. Malgré cette analogie apparente, il existe une grande différence entre les températures auxquelles ces deux corps sont susceptibles de s'enflammer. L'expérience suivante montre cette différence sous une forme assez piquante :

Dans une soucoupe on verse de l'éther ; dans une autre, du sulfure de carbone ; puis on prend dans un fourneau un gros morceau de charbon de bois entièrement rouge, mais n'émettant aucune flamme ; on l'introduit dans l'éther et on l'éteint rapidement dans ce liquide, ce qu'il est facile de faire sans l'enflammer (1). Dès que le charbon a cessé d'être rouge, on l'enlève et on le porte dans le sulfure de carbone, lequel s'enflamme à l'instant.

---

(1) Si l'on opère dans l'obscurité, on voit s'élever au-dessus de l'éther une lueur bleuâtre extrêmement pâle ; en même temps l'éther s'oxyde et forme de l'aldéhyde. Mais aucune combustion vive ne se manifeste.

Extrait des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.